

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE RAPIDE POUR DÉTERMINER LA
CAPACITÉ DE CHARGE DU LiFePO_4

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
NGOC DUC TRINH

NOVEMBRE 2011

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier mon directeur de maîtrise Pr. Steen B. Schougaard pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. J'ai beaucoup progressé au niveau académique et son soutien m'a fortement aidé. Mes dernières années ont été superbes dans ce laboratoire et sans la présence de mes collègues, rien de tout cela n'aurait été possible. Merci à David Lepage, Christian Kuss, Jason Vachon et Dr. Renaud Cornut pour m'avoir aidé tout au long du projet ainsi que pour les discussions constructives.

Un sincère remerciement pour Dr. Guoxian Liang et Dr. Michel Gauthier de Phostech Lithium Inc. pour leurs contributions intellectuelles au projet. Leurs conseils m'ont été fort utiles.

Mon expérience vécue en France lors d'un stage international fut exceptionnel. Je voudrais donc remercier mon directeur de stage Pr. Thierry Brousse pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que Dr. Olivier Crosnier pour son encadrement. Je me souviendrai de mes amis français pour leur accueil et un merci spécial à Fresch-Blanc pour tous ces beaux moments.

Je remercie Pr. Lekha Sleno et Pr. Lionel Roué de bien vouloir être les correcteurs de mon mémoire de maîtrise.

Finalement, je voudrai remercier ma famille, débutant par mes parents et mes sœurs, pour m'avoir encouragé pendant mes études.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIÈRES.....	iii
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES FIGURES	vii
RÉSUMÉ.....	ix
CHAPITRE I	
INTRODUCTION.....	1
1.1 MISE EN CONTEXTE	1
1.1.1 VALEURS ET UNITÉS DE L'ÉNERGIE	1
1.2 SYSTÈMES POUR LE STOCKAGE D'ÉNERGIE.....	3
1.3. BATTERIE AU LITHIUM	5
1.3.1 LITHIUM-MÉTAL	6
1.3.2 LITHIUM-POLYMÈRE	7
1.3.3 LITHIUM-ION.....	8
1.4 COMPOSANTE D'UNE BATTERIE AU LITHIUM.....	9
1.4.1 MILIEU ÉLECTROLYTIQUE.....	9
1.4.2 ANODE (ÉLECTRODE NÉGATIVE)	11
1.4.3 CATHODE (ÉLECTRODE POSITIVE)	13
1.4.3.1 LES MATÉRIAUX EN COUCHE OU LAMELLAIRE LiMO_2 (M = Co, Mn, Fe, Cr, Ni)	14
1.4.3.2 LES MATÉRIAUX DE TYPE SPINEL LiMn_2O_4	15
1.4.3.3 LES MATÉRIAUX DE TYPE OLIVINE.....	15

1.5 PHOSPHATE DE FER LITHIÉ LiFePO_4	16
1.5.1 STRUCTURE OLIVINE LiFePO_4 ET HÉTÉROSITE FePO_4	16
1.5.2 MODÈLE DE DÉSINSERTION DU LITHIUM	19
1.5.3 COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DU $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$	20
1.5.4 LIMITATIONS	21
1.5.5 AUGMENTATION DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRONIQUE	22
1.5.6 NANOPARTICULES	25
1.6 DESCRIPTION D'UNE ÉLECTRODE COMPOSITE ET D'UNE BATTERIE ÉLECTROCHIMIQUE	26
1.7 NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE	28
1.8 NAVETTES REDOX (REDOX SHUTTLE)	30
1.9 LES TECHNIQUES UTILISÉES POUR L'ÉLABORATION DU PROJET	31
1.9.1 VOLTAMÉTRIE CYCLIQUE	31
1.9.2 ÉLECTROLYSE TOTALE	34
1.9.3 CYCLAGE DE BATTERIES EN MODE GALVANOSTATIQUE	35
1.9.4 DIFFRACTION DES RAYONS X	36
1.9.5 SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION ATOMIQUE PAR FLAMME	38
1.9.6 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À RÉFLEXION TOTALE ATTÉNUÉE	39
1.10 BIBLIOGRAPHIE	41
CHAPITRE II	
NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE RAPIDE POUR DÉTERMINER LA CAPACITÉ DE CHARGE DU LiFePO_4	46
RÉSUMÉ	46

A RAPID SOLUTION METHOD TO DETERMINE THE CHARGE CAPACITY OF LiFePO ₄	47
CHAPITRE III CONCLUSION	61
3.1 SOMMAIRE	61
3.2 TRAVAUX FUTURS	63
3.3 ANNEXE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF ACTIVE MATERIALS FOR SODIUM ION BATTERIES.....	65

LISTE DES TABLEAUX

Propriétés physico-chimiques de différents solvants organiques utilisés dans les accumulateurs lithium à 25 °C [40].....	10
--	----

LISTE DES FIGURES

Diagramme de Ragone pour différents systèmes de stockage et de production d'énergie [7].	3
Représentation du mécanisme de décharge pour une batterie lithium-polymère utilisant un polymère comme électrolyte/séparateur.	8
Représentation du mécanisme de décharge pour une batterie lithium-ion composée d'une anode de graphite et utilisant un milieu électrolytique organique liquide.	9
Représentation des quatre différents niveaux d'insertion de Li^+ dans la structure du graphite dépendant du potentiel cathodique lors d'une charge.	12
Représentation de la structure cristalline lamellaire LiCoO_2 , spinel LiMn_2O_4 et olivine LiFePO_4 [56].	14
Distance interatomique pour la structure LiFePO_4 et FePO_4 [68].	16
Réseau de la structure LiFePO_4 démontrant l'accès nécessitant le moins d'énergie, soit le tunnel en direction b [68].	17
Diagramme de phase solide de la structure LiFePO_4 pour différentes valeurs de x ($0 < x < 1$) et de températures [76].	18
Représentation du mécanisme de désinsertion du lithium par le modèle cascade domino [68].	19
Représentation des trois contributions expliquant le profil de voltage d'une courbe de décharge pour une électrode de LiFePO_4 [85].	21
Mécanisme de réinsertion du lithium sur des particules $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ en reformant une couche conductrice de PEDOT [89].	24
Représentation d'un mécanisme de réinsertion du lithium pour une électrode de LiFePO_4 lors d'une décharge.	26
Représentation d'une batterie type bouton ainsi que ces composantes.	28
Structure moléculaire du 10-méthylphénothiazine (MPT), 1,4-tert-butyl-2,5-diméthoxybenzène (DDB) et 2,2,6,6-tétraméthylpiperinyl-oxides (TEMPO).	31
Évolution du potentiel en fonction du temps en perpétuelle, démontrant le balayage en boucle du potentiel.	32
Voltamogramme d'une solution de 20 mM MPT dans 0,5 M LiPF_6/PC . ($V = 100 \text{ mV s}^{-1}$, Intervalle de potentiel = 3,0 à 4,0 V vs. Li/Li^+ , 3 ^e cycle, électrode de travail = carbone vitreux, référence = Li/Li^+ , contre-électrode = lithium métallique)	33
Courbes avec différentes vitesses de décharge d'une électrode C- LiFePO_4 (10 % carbone, 10 % PVDF, solvant 1 M $\text{LiPF}_6/1:1 \text{ EC:DMC}$, 2,2 à 4,2 V vs. Li/Li^+) [126].	36

Représentation de la loi de Bragg expliquant la diffraction des ondes sur les atomes.	37
Schéma représentant la transition des électrons d'un état fondamental à l'état excité. L'émission provient du retour de l'électron du niveau excité à l'état fondamental.	39
Représentation du chemin du faisceau infrarouge lors d'une réflexion interne totale dans un cristal.	40

RÉSUMÉ

Avec l'augmentation de la consommation d'énergie, il faut mettre de l'avant tout type d'énergie renouvelable. Cependant, la grande majorité de l'énergie consommée provient des combustibles fossiles, créant une grande quantité de gaz à effet de serre. Les systèmes de stockage permettent d'emmagasiner de l'énergie renouvelable et de pouvoir l'utiliser à bon escient. Plusieurs systèmes ont été développés pour cette fin et l'un d'eux est l'accumulateur (batterie) au lithium. Les accumulateurs lithium-ion sont très présents dans la vie quotidienne, notamment utilisés pour les ordinateurs portables, les téléphones cellulaires, les caméras numériques et les voitures hybrides ou électriques. Les accumulateurs lithium-ion présentent plusieurs avantages incluant une densité d'énergie élevée et une grande sécurité favorisant son utilisation dans les appareils portatifs. Beaucoup de recherches sont effectuées concernant la technologie lithium-ion, dont les matériaux de cathode.

De ce lot, le phosphate de fer lithié (LiFePO_4) a attiré l'attention de la communauté scientifique et est considéré comme étant l'un des matériaux de la prochaine génération des batteries lithium-ion. Le coût abordable lié à ce composé combiné à la présence abondante de fer contribue à son essor. Le potentiel standard du LiFePO_4 , $\sim 3,4$ V vs. Li/Li^+ , est plus faible que les matériaux conventionnels comme l'oxyde de cobalt, LiCoO_2 , mais la présence du fer et la forte liaison phosphate-oxygène sont des facteurs permettant d'accroître les propriétés de sécurité. La particularité de ce composé est la présence de deux phases solides (*olivine* et *hétérosite*) lors d'une charge/décharge d'une batterie au lithium. Pour étudier les performances électrochimiques, la méthode utilisée au niveau industriel demeure le cyclage des batteries en mode galvanostatique. Ceci permet d'obtenir la capacité, le nombre d'ampères par gramme de produit par unité de temps. Cependant, le LiFePO_4 comporte des limitations autant pour la diffusion des ions de lithium dans sa structure que du transport de charge pour la réaction. Il est nécessaire d'ajouter un matériau conducteur, par exemple du carbone, pour s'assurer de la conductivité électronique lors de la préparation d'une électrode composite. La diminution de la taille des particules améliore la conductivité ionique en diminuant la distance à parcourir lors de la diffusion de Li^+ dans la structure. Les performances électrochimiques du matériau actif dépendent aussi de la composition et de la structure de l'électrode composite de la batterie électrochimique.

Dans le cadre de ce projet, une nouvelle méthode analytique a été développée pour déterminer la capacité de charge du composé LiFePO_4 , à la demande de l'industrie. Cette méthode nécessite l'utilisation d'un système électrochimique à trois électrodes d'électrolyse totale. L'oxydation de l'*olivine* LiFePO_4 vers la phase *hétérosite* FePO_4 s'effectue dans une solution organique (carbonate de propylène et LiPF_6) avec la présence d'un médiateur redox, le 10-méthylphénothiazine (MPT). Le médiateur redox qui a été préalablement oxydé, possède un potentiel pouvant oxyder les particules de LiFePO_4 en suspension et assure le transport de charge à l'électrode de travail. La quantité de charges injectée dans la solution est directement liée à la capacité de charge du matériau. Cette méthode permet donc l'analyse rapide pour obtenir la capacité de charge du LiFePO_4 , et pouvant être utilisée de façon routinière dans le milieu de l'industrie.

Pour démontrer l'efficacité et la stabilité de la cellule électrochimique, une série d'analyses ont été effectuées, prouvant la reproductibilité de la méthode avec un écart-type relatif de 6.8 %. Avec le même système électrochimique, au moins dix analyses d'un

même échantillon peuvent être évaluées, sans observer une diminution de l'efficacité du signal. La versatilité de la technique a été démontrée par un emploi de divers échantillons. Les échantillons utilisés possèdent des valeurs de capacités différentes, des tailles de particule variées et avec/sans revêtement de carbone. Tous ces échantillons ont pu être analysés par cette méthode, ce qui n'est pas le cas pour la méthode standard employant les batteries électrochimiques. L'aptitude de cette technique à pouvoir être utilisée pour des particules sans revêtement de carbone est très avantageuse pour les analyses en industries. Les nanoparticules peuvent aussi être analysées par cette méthode, ce qui est difficile lors d'une préparation d'une électrode composite. Il faut souvent rajouter du carbone pour s'assurer de la connectivité entre les particules.

Les valeurs émanant de la méthode développée ont été comparées avec la technique conventionnelle utilisée autant en industrie qu'en recherche, soit le cyclage galvanostatique de batteries au lithium. Les résultats obtenus par la méthode utilisant un médiateur redox démontrent une valeur de capacité supérieure à ceux observés par les batteries électrochimiques. Cela concorde avec les attentes, puisque le médiateur redox en solution recouvre et réagit complètement avec les particules de LiFePO_4 et permet la délithiation complète, ce qui n'est pas observé pour les batteries où la capacité dépend de la structure et de la composition de l'électrode. La caractérisation effectuée par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée sur la poudre récoltée à la fin de l'électrolyse a été effectuée et démontre seulement la présence de la phase *hétérosite* à la fin de l'électrolyse, confirmant l'oxydation complète du produit de départ.

Mots clés : Batterie lithium-ion ; Cathode ; LiFePO_4 ; 10-méthylphénothiazine ; Électrolyse totale ; Capacité de charge

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 MISE EN CONTEXTE

La grande majorité des ressources énergétiques mondiales proviennent principalement du charbon et des combustibles fossiles. Ces ressources énergétiques sont très polluantes, causées par une production de gaz à effet de serre plus élevée. La réduction de l'utilisation du pétrole utilisée comme source d'énergie pour la transportation est devenue un enjeu majeur pour la recherche énergétique aux États-Unis. Pour remédier à la situation alarmante, le protocole de Kyoto, un traité international visant à la réduction des émissions de gaz à effet de serre, a été mise en place. Ce protocole a été ratifié par 141 pays, incluant le Canada. Avec des signes accablants du réchauffement climatique de la planète, il faut donc à tout prix essayer de minimiser la production de ces gaz et de valoriser les énergies alternatives dites "propres". Plusieurs sources d'énergie sont considérées dans cette catégorie telle que l'énergie solaire, l'éolienne, géothermie, la biomasse *etc* [1]. L'hydroélectricité est aussi une énergie renouvelable très présente au Canada et particulièrement au Québec où la géographie et l'hydrographie sont propices pour ce type d'énergie. En possédant ces ressources, le Québec devient aussi un innovateur en termes de recherche dans l'industrie des systèmes de stockage d'énergie. L'une des options visant à réduire la production de CO₂ et le développement et la commercialisation de voitures hybrides ou électriques au niveau planétaire [2]. Ces voitures sont alimentées par des systèmes de stockage d'énergie tels que les supercondensateurs, les piles à combustible, les cellules photovoltaïques ainsi que les batteries au lithium [3-5].

1.1.1 VALEURS ET UNITÉS DE L'ÉNERGIE

Dans cette section, différents termes et unités utilisés sont discutés concernant le domaine de l'énergie. Pour commencer, le watt constitue l'unité mesurant la puissance et est décrit par la relation suivante :

$$W = \frac{J}{s} = A \cdot V \quad [1.1]$$

où J représente le joule, s est le temps en seconde, A est le courant en ampère et V est le potentiel de travail en volt. Cette unité est importante pour la compréhension d'un diagramme de Ragone.

Pour comparer les différents matériaux actifs utilisés, les propriétés telles que la capacité massique, Q_m , l'énergie massique, W_m , et la puissance massique P , sont évaluées. La capacité massique est déterminée par le nombre d'ampères par gramme de produit par unité de temps. Pour obtenir cette valeur, il faut exprimer la quantité totale d'électricité impliquée par la réaction électrochimique par rapport à une mole de matériau actif. La capacité massique ou spécifique Q_m (mAh g⁻¹) est donnée par la relation suivante :

$$Q_m = \frac{1}{m} \int_0^t I dt \quad [1.2]$$

dans laquelle I représente le courant traversant le circuit externe (mA), m est la masse active de matériau d'électrode positive (g) et t la durée du courant imposé jusqu'au potentiel prédéfini atteint (h).

L'énergie massique W_m (Wh kg⁻¹) est définie par la relation suivante :

$$W_m = \frac{1}{m} \int_0^t V I dt = \frac{F}{3600M} \int_{\Delta x} V dx \quad [1.3]$$

où V représente le potentiel aux bornes de l'accumulateur (V), Δx est la quantité de lithium insérée/extraite du matériau et F est la constante de Faraday qui est obtenue par le produit de la charge élémentaire et du nombre d'Avogadro :

$$F = N_A \cdot e = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [1.4]$$

où $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

La puissance massique P (W kg⁻¹) est définie par l'équation suivante :

$$P = \frac{W_m}{t} \quad [1.5]$$

où W_m est l'énergie massique (Wh kg⁻¹) et t est la durée du courant imposé jusqu'au potentiel prédéfini atteint (h). La puissance permet donc d'obtenir des renseignements sur la rapidité à laquelle l'énergie se déploie.

Ces calculs permettent d'obtenir des résultats seulement au niveau du matériau actif. Pour obtenir la densité d'énergie disponible pour une électrode, il faut ajouter la contribution massique de tous les éléments présents comme l'agent liant, le carbone et le substrat. Même constant lorsqu'il s'agit d'une batterie électrochimique où l'anode, le séparateur, l'enveloppe et l'électrolyte contribuent à la masse de l'assemblage de la batterie. Il faut donc ajuster le ratio de matériau actif avec la masse de l'ensemble des éléments présents pour le calcul de la densité énergétique d'une batterie électrochimique.

1.2 SYSTÈMES POUR LE STOCKAGE D'ÉNERGIE

Plusieurs systèmes de stockage d'énergie ont été développés qui utilisent des réactions électrochimiques différentes et pour applications diverses [6]. La Figure 1 présente un diagramme de Ragone qui facilite la visualisation des performances énergétiques de différents systèmes électrochimiques. Dans ce cas, l'échelle logarithme est utilisée pour comparer des valeurs très éloignées l'une de l'autre. Un diagramme de Ragone est un graphique où l'axe y est décrit par la puissance spécifique ($W \cdot kg^{-1}$), soit la vitesse à laquelle l'énergie est libérée, et l'axe x en énergie spécifique ($Wh \cdot kg^{-1}$).

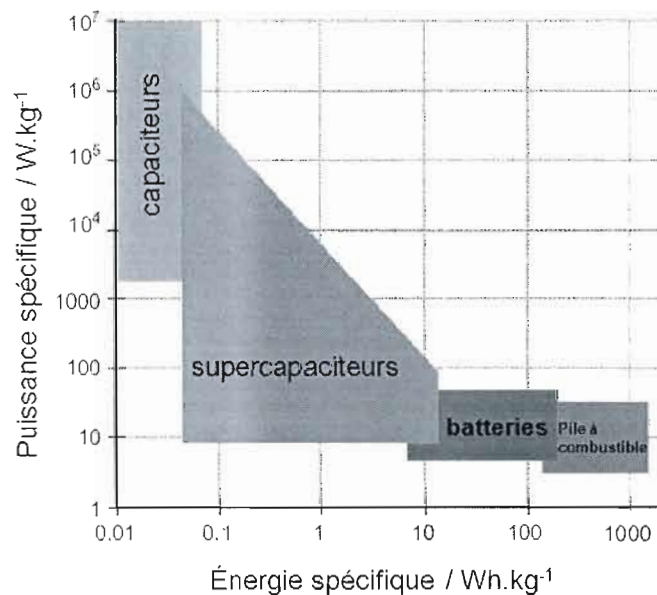


Figure 1. Diagramme de Ragone pour différents systèmes de stockage et de production d'énergie [7].

Les condensateurs et les supercondensateurs sont des systèmes pouvant fournir une grande puissance spécifique, mais avec une faible énergie spécifique [8]. Le mécanisme

électrochimique des supercondensateurs implique la formation d'une double couche électrochimique aux électrodes de charge opposée par une différence de potentiel. Ces électrodes sont souvent composées de carbone de grande surface spécifique, soit aérographe, activé ou nanotubes [9-10]. La grande puissance provient de l'inversion rapide de la charge aux électrodes, provoquant la diffusion des ions et un changement de composition de la double couche à l'interface des électrodes. Des contributions pseudocapacitives peuvent aussi augmenter la capacité des supercondensateurs [8].

À l'opposé, les piles à combustible fournissent plus d'énergie spécifique, mais résultent en une faible puissance spécifique. Ces systèmes produisent de l'énergie par l'oxydation de l'hydrogène et la réduction de l'oxygène provenant d'une source externe. Les atomes d'hydrogène formés par l'oxydation, H^+ , diffusent par une membrane poreuse et les électrons migrent par le circuit externe. Les électrons sont utilisés pour la réduction de l'oxygène pour produire de l'eau [11]. Le catalyseur en platine, encore le plus performant sur le marché, demeure un enjeu majeur sur le coût de production des piles à combustible [12]. Les problèmes liés à la dissolution du platine dans l'électrolyte [13], l'empoisonnement du platine par le monoxyde de carbone [14] et de la membrane poreuse [15-16] restent des points de recherche importants dans ce domaine. Les piles à combustible utilisant le méthanol comme combustible pourraient éventuellement représenter une alternative par rapport à l'hydrogène dans le domaine [17].

Ensuite, il y a les générateurs électrochimiques qui offrent la possibilité de stocker l'énergie électrique sous forme chimique *via* des réactions d'oxydoréduction. Il existe deux sortes de générateurs électrochimiques: les générateurs primaires, aussi appelés piles primaires et les générateurs secondaires, appelés batteries ou accumulateurs. Ces deux systèmes diffèrent par leurs utilisations et propriétés électrochimiques. Un générateur chimique est constitué d'une électrode positive (cathode), d'une électrode négative (anode), séparée par un milieu électrolytique souvent composé d'un solvant et d'un sel. Les piles primaires sont des systèmes fournissant de l'énergie de façon irréversible, pouvant être utilisés qu'une seule fois. Les batteries sont des systèmes qui peuvent être réutilisées en étant rechargées par un courant externe.

Dans un générateur électrochimique, une réaction s'effectue lorsqu'il y a une différence de potentiel entre les deux électrodes. En mode décharge, c'est le processus dans le sens spontané de la réaction électrochimique. Le déplacement des électrons s'effectue par le circuit externe de l'électrode négative (anode) vers l'électrode positive

(cathode). La différence de charge est balancée par la migration des cations provenant de l'anode vers la cathode *via* le milieu électrolytique et des anions de la cathode vers l'anode. Une réaction d'oxydation se manifeste à l'électrode négative et une réduction à l'électrode positive. Voici les demi-réactions impliquées lors d'une décharge :



Pour la mode charge, les réactions sont forcées dans le sens opposé. Soit la réaction suivante :



Au cours de la charge, une source d'énergie dans le circuit extérieur impose le transfert d'un certain nombre d'électrons de l'électrode positive vers l'électrode négative, ce qui induit des réactions redox aux deux électrodes. Les ions présents dans le milieu électrolytique équilibrent la différence de charge provoquée par ces réactions.

1.3. BATTERIE AU LITHIUM

Introduites sur le marché des accumulateurs pour utilisations portables il y a environ vingt ans, les batteries au lithium ont créé une révolution avec l'amélioration des performances en terme de densité d'énergie et de durée de vie par rapport aux accumulateurs Ni-Cd et Ni-MH [18]. Les batteries au lithium sont très efficaces et possèdent plusieurs avantages au niveau des propriétés chimiques. L'élément lithium, Li, est l'atome ayant le potentiel standard le plus élevé avec une valeur de -3,0 V vs. ESH (électrode standard d'hydrogène). Le lithium est aussi l'élément avec la plus faible densité du tableau périodique avec un état solide à pression et température ambiante, procurant une densité énergétique la plus élevée de tous les éléments métalliques. Il est un candidat de choix pour la conception de batteries rechargeables pour les véhicules électriques et hybrides. Les principales ressources de lithium se situent en Amérique du Sud, soient au Chili, Argentine et Bolivie [19]. Le Chili est le premier pays producteur de lithium dans le monde et le Salar de Uyuni, en Bolivie, constitue aussi une réserve gigantesque de lithium [19]. Au nord du Québec se situent aussi des gisements de lithium, sous forme de pegmatite. Les pays possédant ces ressources ont un contrôle sur le

marché, pouvant créer une demande et une rareté. La possibilité d'une hausse des prix du lithium peut s'avérer névralgique lorsque la demande en lithium sera encore plus élevée. Cependant, plusieurs accords économiques ont été conclus dans le but d'empêcher que ce phénomène puisse arriver, notamment un traité Bolivie-Corée du Sud.

Présentement, l'utilisation des batteries au lithium est surtout concentrée sur les dispositifs portables tels que les lecteurs de musique, les téléphones et ordinateurs portables [20]. La projection concernant les proportions des véhicules hybrides demeure relativement faible, mais en hausse par rapport au ratio des années précédentes [20]. Avec les inquiétudes du réchauffement de la planète, il ne serait pas surprenant que l'apparition de plus en plus de voitures hybrides et électriques se fasse plus rapidement. La prochaine section présentera la variété de batteries au lithium disponible, souvent différenciée par l'électrode négative ou par l'électrolyte utilisé.

1.3.1 LITHIUM-MÉTAL

Les batteries lithium-métal utilisent comme électrode négative le lithium métallique. La cathode est composée d'un matériau de structure possédant un métal de transition et d'une source de lithium mobile. Au moment de la charge, une oxydation se produit au métal de transition du matériau et les ions de lithium, qui sont alors désinsérés, migrent *via* l'électrolyte vers le lithium métallique pour participer à la réaction de réduction. La réduction résulte en la déposition des ions de lithium à la surface de l'électrode négative pour former le lithium métallique. La réaction inverse se produit en mode décharge où le lithium métallique est oxydé, libérant des ions de lithium qui migrent vers l'électrode positive. La diffusion des ions de lithium permet de balancer la charge de la structure hôte pendant la réaction redox du métal de transition. L'utilisation d'une électrode négative en lithium métallique procure la plus grande énergie parmi les trois types de batteries au lithium (les deux autres seront présentés dans les prochains paragraphes). Cependant, le lithium métallique comporte des désavantages quant à son utilisation. Le principal désavantage est la formation de dendrites en mode charge [21-23]. La déposition des dendrites est concentrée sur une surface spécifique et le lithium se dépose au même endroit, laissant ainsi une surface libre sans déposition. Ce phénomène cause éventuellement un court-circuit par la croissance des dendrites qui viendront en contact avec l'électrode positive. Un court-circuit à l'intérieur de la batterie provoque un réchauffement intense pouvant causer une explosion. La sécurité quant à l'utilisation du lithium métallique est alors remise en doute, ce qui représente un désavantage pour la

commercialisation de ces systèmes. De plus, le lithium métallique est un élément qui s'oxyde rapidement à l'oxygène et au contact avec l'eau, une réaction exothermique très forte peut causer une explosion et un dégagement de gaz intense.

La formation d'une couche protectrice appelée SEI (solid electrolyte interface) est présente lors du premier cycle de la batterie et procure une stabilité à l'électrode. L'interface électrolyte solide est le résultat irréversible d'une perte d'ions de lithium et du solvant provenant du milieu électrolytique qui se dépose à la surface du graphite ou de n'importe quelle électrode, à un potentiel réducteur élevé ($\sim 0,8$ V vs. Li/Li^+) [24]. L'interface électrolyte solide est un isolant électronique, qui dépend de la nature des solvants utilisés, mais possède une conductivité ionique significative et permet l'insertion des ions de lithium pour atteindre l'anode. Cette protection est primordiale pour la stabilité de l'électrode, empêchant la dissolution de celle-ci dans l'électrolyte. En ayant un potentiel standard élevé, l'utilisation du lithium métallique nécessite un électrolyte possédant un grand intervalle de potentiel. Si tel n'est pas le cas, l'électrolyte utilisé peut être affecté, causant ainsi des réactions secondaires ou la décomposition de celui-ci. Des recherches ont été effectuées pour obtenir un électrolyte stable et sécuritaire et l'alternative proposée est l'utilisation d'un polymère comme milieu électrolytique.

1.3.2 LITHIUM-POLYMÈRE

Les batteries lithium-polymère utilisent, au lieu d'un électrolyte liquide, un polymère. L'utilisation d'un polymère procure au système des propriétés différentes qu'un électrolyte liquide. Les polymères les plus connus à cet usage sont le polyoxyde d'éthylène (PEO) et les polyacryliques [25-26]. Cependant, la conductivité électronique est plus faible que pour les électrolytes liquides. Pour augmenter cette propriété, il faut donc utiliser ce système à une température entre 40 à 80 °C [27]. Ceci constitue un avantage face à l'électrolyte liquide qui ne peut pas fonctionner à ces températures élevées. L'avantage majeur de cette technologie demeure la sécurité de ces systèmes. La compagnie Bathium Canada Inc., située à Boucherville, au Québec, construit des voitures électriques en série utilisant la technologie des batteries lithium-métal-polymère (LMP). La Figure 2 présente le fonctionnement d'une batterie lithium-polymère lors d'une décharge.

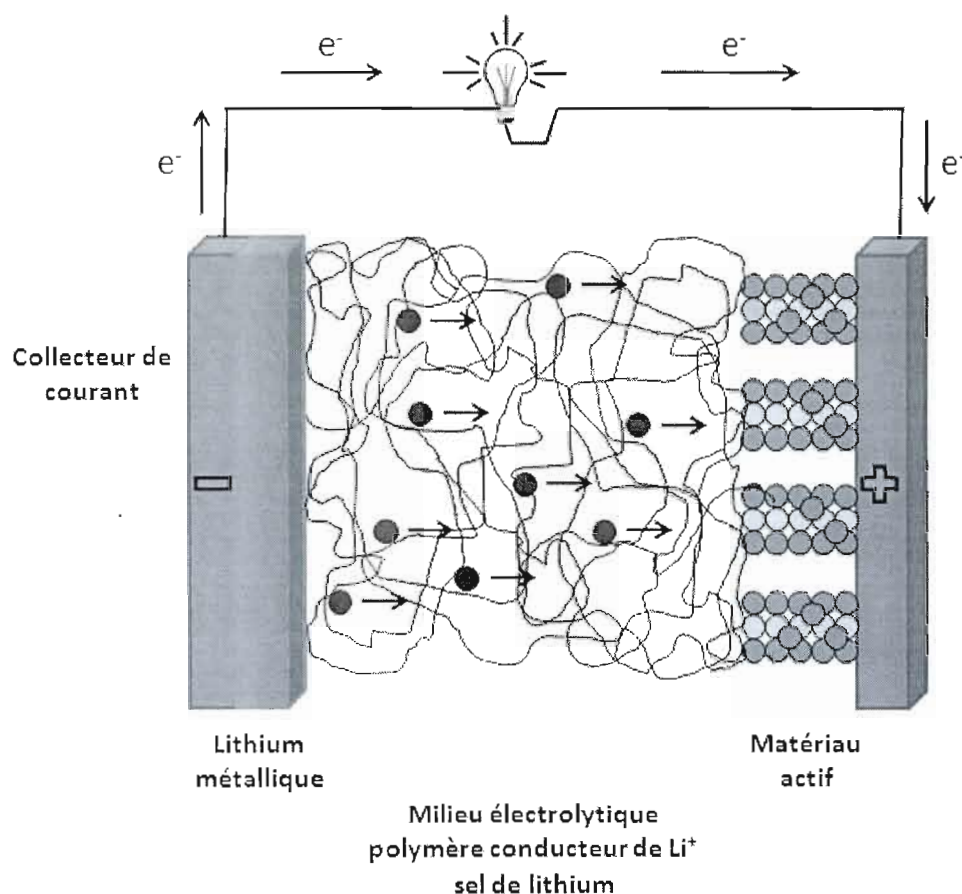


Figure 2. Représentation du mécanisme de décharge pour une batterie lithium-polymère utilisant un polymère comme électrolyte/séparateur.

1.3.3 LITHIUM-ION

Les batteries lithium-ion sont les plus répandues sur le marché. La différence entre ce système comparativement aux batteries lithium-métal est l'utilisation d'un matériau d'insertion comme électrode négative. Ce type de matériau possède un espacement nécessaire permettant l'insertion et la désinsertion des ions de lithium à l'intérieur de la structure. Les matériaux d'insertion les plus communs sont les composés de carbone et plus particulièrement le graphite [24, 28-29]. Les oxydes de métaux de transition sont aussi utilisés pour stocker les ions de lithium [30-32]. Les ions de lithium s'insèrent dans la structure et participent à balancer la charge lors d'une transition faradique d'un métal de transition pendant la réduction. L'insertion se fait soit par l'espacement entre des couches subséquentes du composé, par des tunnels ou des défauts spécifiques de la structure. La sécurité est améliorée, mais les oxydes de métaux de

transition possèdent un potentiel standard plus faible que celui du lithium métallique ainsi qu'une masse plus élevée résultant à une énergie spécifique plus faible que celle du lithium métallique. La Figure 3 présente le fonctionnement d'une batterie lithium-ion lors d'une décharge et avec un matériau d'insertion, soit le graphite, comme électrode négative.

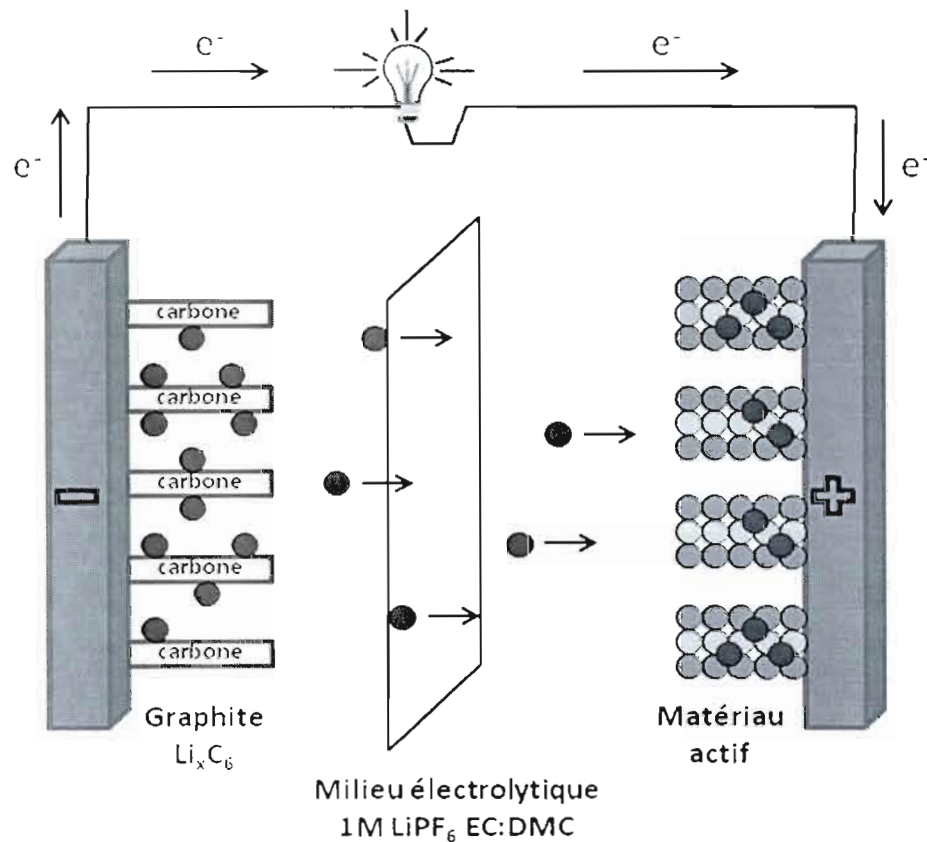


Figure 3. Représentation du mécanisme de décharge pour une batterie lithium-ion composée d'une anode de graphite et utilisant un milieu électrolytique organique liquide.

1.4 COMPOSANTE D'UNE BATTERIE AU LITHIUM

1.4.1 MILIEU ÉLECTROLYTIQUE

Le milieu électrolytique et le séparateur sont des composantes importantes d'une batterie au lithium [33]. L'électrolyte assure le lien ionique entre les deux électrodes. Ce milieu permet la diffusion des ions de lithium d'une électrode à l'autre pour contrebalancer la migration des électrons par le circuit externe. Un milieu électrolytique

est principalement composé d'un sel de lithium qui est dissout dans un solvant organique [34-36]. L'électrolyte approprié pour les batteries au lithium doit posséder des caractéristiques électrochimiques bien spécifiques comme une conductivité ionique élevée qui permet de minimiser la résistance de la cellule et le réchauffement du dispositif lors de son utilisation [37-38]. La stabilité chimique de l'électrolyte permet la prévention de sa décomposition à la surface de l'anode, à un potentiel très réducteur comme le lithium métallique et le graphite lithié, LiC_6 , ainsi qu'à une cathode fortement oxydante telle que les matériaux $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ délithié, où $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ [39].

Solvant	ϵ (F m^{-1})	η (cP)	T_{fusion} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{ébu.}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
Carbonate de propylène (PC)	64,4	2,54	-49	241
Carbonate d'éthylène (EC)	95,3	2,53	36	238
Carbonate de diméthyle (DMC)	3,12	0,6	3	90
Carbonate de diéthyle (DEC)	2,82	0,75	-43	127
1,2-Diméthoxythane (DME)	5,5	0,45	-58	82,5
1,2-Diéthoxyéthane (DEE)	5,1	0,65	-74	121,4
1,3-Dioxolane (DOL)	6,74	0,6	-97,2	75,6
2-Méthyl-1,3-dioxolane	4,39	0,54	-95	74
4-Méthyl-1,3-dioxolane	4,4	0,54	-	82
Tétrahydrofurane (THF)	7,58	0,46	-108,5	66
2-Méthyltétrahydrofurane	6,2	0,46	-75	78
2,5-Diméthyltétrahydrofune	-	0,72	-	90

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques de différents solvants organiques utilisés dans les accumulateurs lithium à 25 $^{\circ}\text{C}$ [40].

Le Tableau 1 présente les principales propriétés telles que la constante diélectrique ϵ , la viscosité η , la température de fusion T_{fusion} et la température d'ébullition $T_{\text{ébu.}}$ pour différents solvants étudiés pour les batteries au lithium. Une constante diélectrique élevée permet une meilleure séparation des charges et du même coup, facilite la solubilisation des sels de lithium dans le solvant. Une viscosité plus faible permet une meilleure diffusion des ions, faisant face à une résistance moindre dans le solvant. La température de fusion du solvant organique doit être faible pour empêcher la solidification et une séparation de phase. La température d'ébullition doit être élevée pour empêcher l'évaporation du solvant, diminuant les risques d'augmentation de la pression interne de la batterie. La production en masse de l'électrolyte (particulièrement le solvant organique) demande une non-toxicité du produit. Le coût doit être compétitif avec les autres systèmes énergétiques utilisant les électrolytes aqueux.

Il est difficile de trouver un solvant ayant les propriétés nécessaires applicables pour les batteries lithium. Pour cette raison, la majorité des solvants sont des mélanges avec des concentrations de sels de lithium différentes. Les solvants tels que le carbonate de propylène (PC), d'éthylène (EC), d'éthylméthyle (EMC) et de diméthyle (DMC) ont été étudiés de façon intensive et le sel de lithium le plus connu est le LiPF_6 [41]. L'électrolyte DMC- LiPF_6 est un faible conducteur ionique pour une température inférieure à 10 °C et pour le solvant EC- LiPF_6 , très négligeable en dessous de 30 °C. Cependant, le mélange de ces deux solvants est liquide à -30 °C et possède une conductivité significative entre -30 à 50 °C. La majorité des mélanges impliquant le solvant EC démontre une augmentation de la conductivité à des températures en décimas de la température de fusion de celui-ci [38]. La conductivité ionique du mélange impliquant EC avec un autre solvant ne diffère pas de façon significative avec différentes concentrations variant de 1 M, 0,8 M et 0,6 M de LiPF_6 , et ce même à haute température. Ce résultat réduit de 40 % le coût de la batterie, dû à la diminution de la quantité de sel de lithium utilisé. Un autre point important concernant le solvant EC est sa viabilité avec le graphite parce que le solvant ne s'intercale pas entre les couches de graphite, contrairement au solvant PC qui crée une exfoliation entre les feuillets de carbone [42]. En résumé, les solvants carbonates possèdent une grande stabilité pour des potentiels anodiques et cathodiques, soit au-dessus de 5 V vs. Li/Li^+ , et est utilisé dans la présente génération des batteries Li-ion. Les polymères et liquides ioniques peuvent être utilisés pour des potentiels supérieurs à 5 V vs. Li/Li^+ [43-44].

1.4.2 ANODE (ÉLECTRODE NÉGATIVE)

L'anode est la composante qui est utilisée pour le stockage des ions de lithium lors de la charge. Il y a deux façons pour stocker les ions de lithium dépendamment de l'anode utilisée, comme discuté précédemment. En utilisant le lithium métallique, les ions de lithium se déposent sur le lithium métallique lors de la réduction. En utilisant un matériau d'insertion, les ions de lithium s'insèrent lors de la réduction du métal de transition, pour contrebalancer la charge négative ajoutée. L'anode la plus couramment utilisée est le graphite. Le graphite est un composé en feuillets de carbone, appelé graphène, en formation sp^2 superposé l'un par-dessus l'autre. La capacité réversible obtenue pour le graphite est de 372 mAh g^{-1} [24].

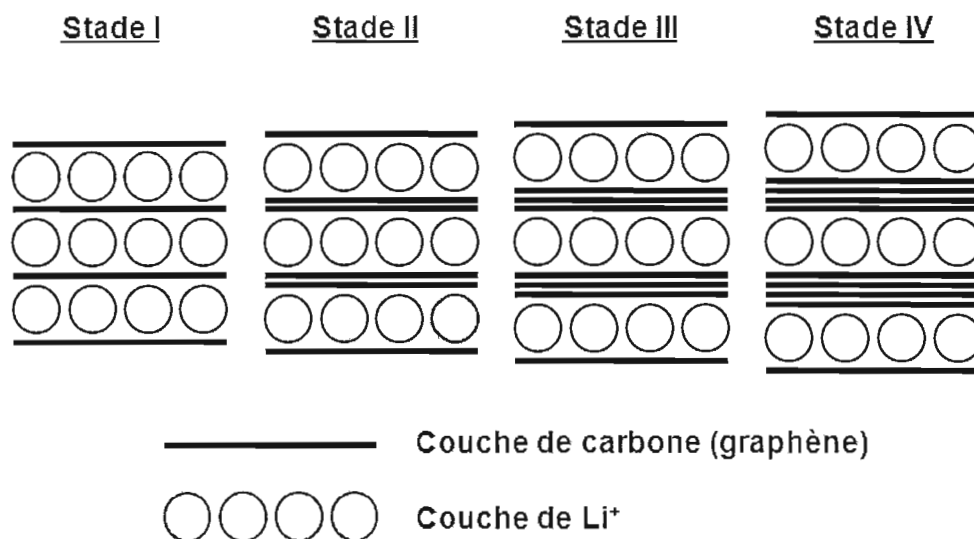


Figure 4. Représentation des quatre différents niveaux d'insertion de Li⁺ dans la structure du graphite dépendant du potentiel cathodique lors d'une charge.

Lors de la charge, les ions de lithium s'insèrent entre les feuillets de carbone et sont entourés de six atomes de carbone. L'espace disponible entre les feuillets est assez grand pour que les ions puissent diffuser dans la structure. La réaction de réduction du carbone est démontrée comme suit :



La Figure 4 présente les différents stades d'insertion des ions de lithium à l'intérieur des feuillets de graphène. Les stades évoluent lorsque le potentiel devient plus réducteur. Les nanotubes de carbone et le graphène ont aussi été étudiés à cet effet [24, 29, 45-46]. Certains désavantages sont observés pour le cas du graphite tel que l'exfoliation des feuilles de carbone. L'insertion des ions de lithium dans la structure crée une expansion du volume, modifiant la structure du graphite. Le processus de cyclage modifie continuellement la structure en feuillet jusqu'à une perte drastique de la capacité.

Les matériaux d'insertion ont été développés pour être utilisés comme électrode négative dans une batterie lithium-ion. Les matériaux d'insertion sont principalement des composés d'oxydes d'un métal de transition. Par exemple, les composés de titane sont très étudiés et possède un potentiel standard se situant $\sim 1,6 \text{ V vs. Li/Li}^+$, ce qui procure une stabilité pour l'électrolyte lors du cyclage de la batterie. Les performances électrochimiques démontrent, dépendant des composés, des capacités se situant entre 85 à

150 mAh g⁻¹ de façon réversible. Des composés tels que le Li₄Ti₅O₁₂ [30, 47], Na₂Ti₆O₁₃ [31, 48, 49] et TiO₂ (B) [32, 50] sont connus comme étant des matériaux d'insertion pour les ions de lithium. Les composés TiO₂ (B) et Na₂Ti₆O₁₃ possèdent des structures similaires, construits à partir d'octaèdres de TiO₆, liés par leur arrêt et partageant les coins. Pour le cas du TiO₂ (B), les ions de lithium ont la possibilité de s'insérer entre les feuillets de TiO₆ selon la direction *b*. La capacité réversible est de 85-115 mAh g⁻¹, soit l'équivalent de 0,25-0,35 Li⁺ par structure de TiO₂ (B) [32]. Une augmentation de cette valeur déstabilise et modifie la structure par une expansion drastique du volume et cause la déformation de la structure, provoquant ainsi une perte de capacité. Le Na₂Ti₆O₁₃ est un composé en structure tunnel, où un espacement est libre selon l'axe *c*, ce qui permet les ions de lithium de pouvoir s'insérer dans la structure [51]. La capacité réversible est de 150 mAh g⁻¹, ce qui équivaut à une insertion de 3 Li⁺ par unité de Na₂Ti₆O₁₃ [31]. Dans les deux cas, il y a une réduction du Ti⁴⁺ à Ti³⁺ et l'insertion de Li⁺ compense le gain de l'électron obtenu par l'atome de titane lors de la charge.

Le composé de titane le plus connu est le Li₄Ti₅O₁₂. Il est de structure spinel, ce qui confère une très grande stabilité [52]. La capacité réversible est de 160 mAh g⁻¹, l'équivalent à 3 Li⁺ par unité de structure [30]. Des études effectuées par Hydro-Québec démontrent qu'une batterie de LiFePO₄/Li₄Ti₅O₁₂ peut être cyclée pendant plus de 30 000 cycles avec une faible perte de la capacité, ce qui démontre une stabilité à long terme [53]. Récemment, un nouveau type d'anode appelée intermétallique procède par le déplacement d'atomes du métal comme Al, Sn, Cu et est remplacé par un ion de lithium pour le stockage [54-55].

1.4.3 CATHODE (ÉLECTRODE POSITIVE)

Un matériau actif de cathode pour les batteries est un composé où le lithium peut de façon réversible être insérée/extraite de sa structure. Les oxydes de métaux de transition sont connus comme étant des composés pour les électrodes positives. Il y a trois familles importantes de structure pour les matériaux actifs utilisés comme cathode : les matériaux lamellaires, spinel et olivine [56]. La Figure 5 présente les différentes structures cristallines de ces trois matériaux et plus précisément le LiCoO₂, le LiMn₂O₄ et le LiFePO₄.

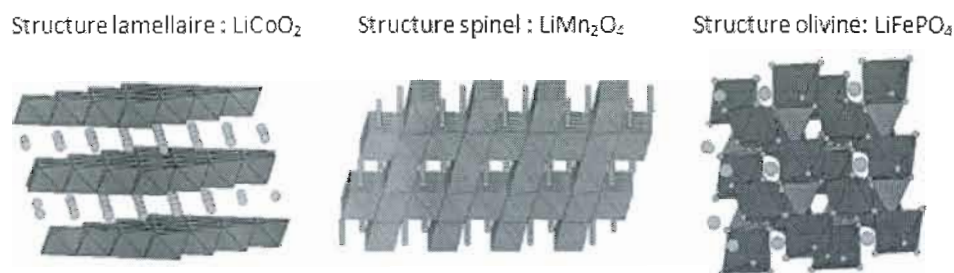


Figure 5. Représentation de la structure cristalline lamellaire LiCoO_2 , spinel LiMn_2O_4 et olivine LiFePO_4 [56].

1.4.3.1 LES MATÉRIAUX EN COUCHE OU LAMELLAIRE LiMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}$)

La structure en couche ou lamellaire comme le LiCoO_2 représente présentement le matériau le plus utilisé commercialement. Cette structure est formée de feuillets de MO_2 , où M est coordonné de façon octaédrale, superposée l'un sur l'autre et séparée par des couches de lithium. La désinsertion des ions de lithium de la structure est facilitée par l'espace disponible entre les feuillets. La structure octaédrale O3 facilite le transport de Li^+ par les différentes phases. La délithiation ne peut s'effectuer qu'à ~50 %, due à une expansion de la structure résultant de l'augmentation de la distance intercouche et suivi d'une diminution répétitive de celle-ci [57]. La grande variation selon l'axe c cause une réduction du volume de 6-8 % de la délithiation complète. Cela peut résulter en la perte de molécules d'oxygène et provoquer une explosion. L'expansion du volume cause le bris des particules et la perte de contact entre ceux-ci. Il est alors préférable de ne pas utiliser complètement la capacité théorique (273 mAh g^{-1}). Des effets indésirables dus à la décomposition de l'électrolyte et une dissolution partielle de la cathode à potentiel élevé contribuent aussi aux désavantages liés à ce composé. Malgré tout, les batteries au lithium LiCoO_2 atteignent une densité énergétique supérieure à 150 Wh kg^{-1} , avec une durée de vie excédant 1000 cycles et un faible taux d'auto-décharge [58]. Les procédés industriels sont bien établis avec une grande capacité de production. De plus, le prix du cobalt a considérablement diminué, ce qui fait en sorte que le coût des matériaux actifs devient plus abordable.

1.4.3.2 LES MATÉRIAUX DE TYPE SPINEL LiMn_2O_4

Le matériau LiMn_2O_4 , en structure spinel, résout les problèmes reliés au coût et à la toxicité du cobalt et nickel. L'insertion/désinsertion de deux ions de lithium de la structure spinel de LiMn_2O_4 s'effectue en deux étapes, soit les transitions $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ et $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [59]. La première transition s'effectue à un potentiel de 3,0 V vs. Li/Li^+ et la deuxième, à 4,0 V vs. Li/Li^+ . La première transition s'accompagne d'une distorsion de Jahn-Teller, qui est associée à l'électron libre de l'orbital e_g de spin élevé $\text{Mn}^{3+} : 3d^4$ ion [59]. La transition cubique tétragonale est accompagnée par une augmentation de 6,5 % de volume par rapport à la maille primaire. Ce changement de volume est trop sévère pour maintenir l'intégralité de la structure durant la charge/décharge et entraîne une diminution de la capacité apparente pour le LiMn_2O_4 . Pour empêcher ce phénomène, la capacité pratique est limitée à 120 mAh g^{-1} dans la région de 4 V vs. Li/Li^+ , correspond à l'extraction/insertion de 0,4 Li par Mn. Mais encore, la capacité est affectée par des variations à des températures supérieures à 50 °C [60]. La distorsion de Jahn-Teller combinée avec la dissolution du manganèse dans l'électrolyte contribue tous les deux à la diminution de la capacité [61]. De plus, la formation de deux phases cubiques dans la région de 4,0 V vs. Li/Li^+ , la perte de cristallinité et le développement de microcontrainte contribuent aussi à la perte de la capacité [62-63]. La majorité des travaux actuels consistent à l'amélioration de ce composé [64].

1.4.3.3 LES MATÉRIAUX DE TYPE OLIVINE

La structure olivine LiFePO_4 attire beaucoup d'attention comme étant un matériau actif prometteur comme cathode dans les batteries lithium [65]. Les avantages d'utiliser les composés à base de fer sont le faible coût des matériaux primaires ainsi que sa grande abondance naturelle. L'utilisation du phosphate de fer lithié utilisé comme matériau de cathode, au lieu du LiCoO_2 , pourrait réduire le coût de la cathode de la batterie de 10 à 50 % [66]. De plus, ces composés sont moins toxiques et plus sécuritaires que le cobalt, nickel et manganèse [67]. La commercialisation des accumulateurs de LiFePO_4 a déjà débuté et quelques compagnies ont basé leur technologie sur le phosphate de fer lithié, dont Phostech Lithium Inc., situé à St-Bruno-de-Montarville, au Québec. À cause de l'impact important de ce matériau, l'industrie doit posséder la connaissance des procédures de production qui permet la synthèse du LiFePO_4 de grande pureté et à faible coût. Il est donc nécessaire de comprendre les propriétés fondamentales de ce matériau, commençant par les propriétés de transport du lithium.

1.5 PHOSPHATE DE FER LITHIÉ LiFePO_4

1.5.1 STRUCTURE OLIVINE LiFePO_4 ET HÉTÉROSITE FePO_4

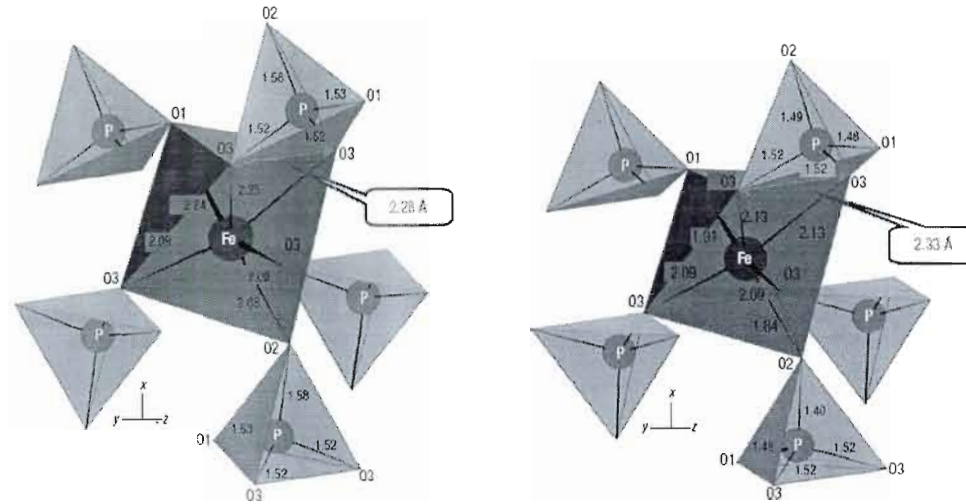


Figure 6. Distance interatomique pour la structure LiFePO_4 et FePO_4 [68].

L'intérêt de ce matériau a grandement augmenté depuis que Padhi et *al.* [65] ont démontré la possibilité de retirer le lithium de la structure du LiFePO_4 , accompagnée d'un changement de phase menant au FePO_4 . L'extraction du lithium de la structure LiFePO_4 est un procédé biphasique $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$, qui est un exemple unique. La Figure 6 présente les structures *olivine* et *hétérosite* avec les distances interatomiques différenciant les deux structures. La structure *olivine* qui décrit le LiFePO_4 , espace groupe $Pnma$, est un système orthorhombique. Les paramètres de mailles de la structure LiFePO_4 sont : $a = 10,3298(2) \text{ \AA}$, $b = 6,0097(8) \text{ \AA}$, $c = 4,693(1) \text{ \AA}$ et $V = 291,3(3) \text{ \AA}^3$ et pour FePO_4 : $a = 9,76 \text{ \AA}$, $b = 5,75 \text{ \AA}$ et $c = 4,76 \text{ \AA}$ [69-70].

La Figure 7 présente la structure de LiFePO_4 selon l'orientation abc . Les octaèdres FeO_6 partagent les sommets pour former des couches dans le plan bc . Les couches sont liées ensemble par des unités tétraédriques de phosphates, PO_4 . L'arrangement des cations dans le LiFePO_4 diffère de la structure lamellaire ou spinel. Les ions de lithium sont localisés dans l'espace libre des groupements phosphates, entre les couches de Fe-O qui bloquent l'accès pour la diffusion du lithium. Les directions b et c ne sont pas équivalentes énergétiquement, où le lithium doit surmonter une barrière pour se déplacer d'une unité à l'autre, équivalent à 0,55 eV selon la direction b et de 2,89

eV selon la direction c [71]. Le lithium se déplace en slalom par le chemin nécessitant le moins d'énergie et des études théoriques effectuées par des calculs *ab initio* démontrent que la diffusion est facilitée seulement par les tunnels parallèles dans la direction b [72-73].

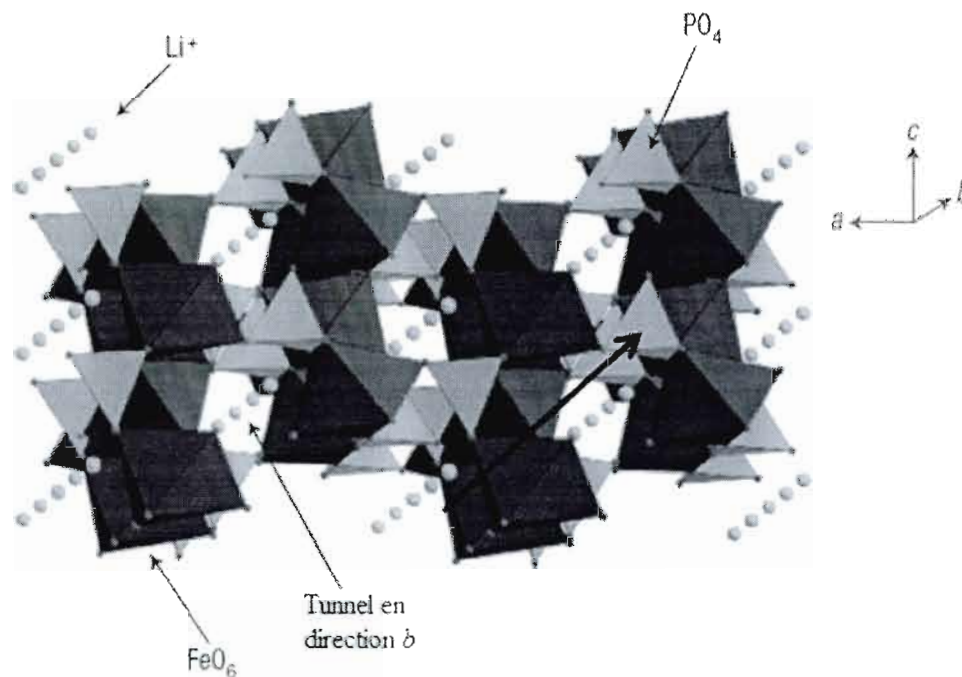


Figure 7. Réseau de la structure LiFePO_4 démontrant l'accès nécessitant le moins d'énergie, soit le tunnel en direction b [68].

La présence de la structure *hétérosite* résulte à la séparation des phases pour des valeurs de x différents de 1,0 et 0, pour $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$. Cette transition entre deux phases peut être observée par diffraction des rayons x [74]. Ainsi, les paramètres de maille sont modifiés lors de l'extraction du lithium de la structure, caractérisant la structure *hétérosite* en plus grande proportion. L'existence de la cohabitation de ces deux phases est possible avec une augmentation de la température avoisinant 400°C [75-76]. Le changement de phase est un paramètre important à comprendre qui affecte les performances électrochimiques. C'est pour cette raison que beaucoup de recherches ont été effectuées pour la compréhension de ce mécanisme [77]. Les deux phases présentes se séparent pour avoir une seule phase désordonnée à haute température, ce qui n'est pas le cas à température ambiante. La phase désordonnée permet une transition continue entre la phase *olivine* et *hétérosite*, qui reste stable à basse température. À une température

intermédiaire ~ 200 °C, le diagramme de phase ressemble à un système eutectique, avec un point eutectique à environ $x = 0,6$ à 200 °C [74, 76].

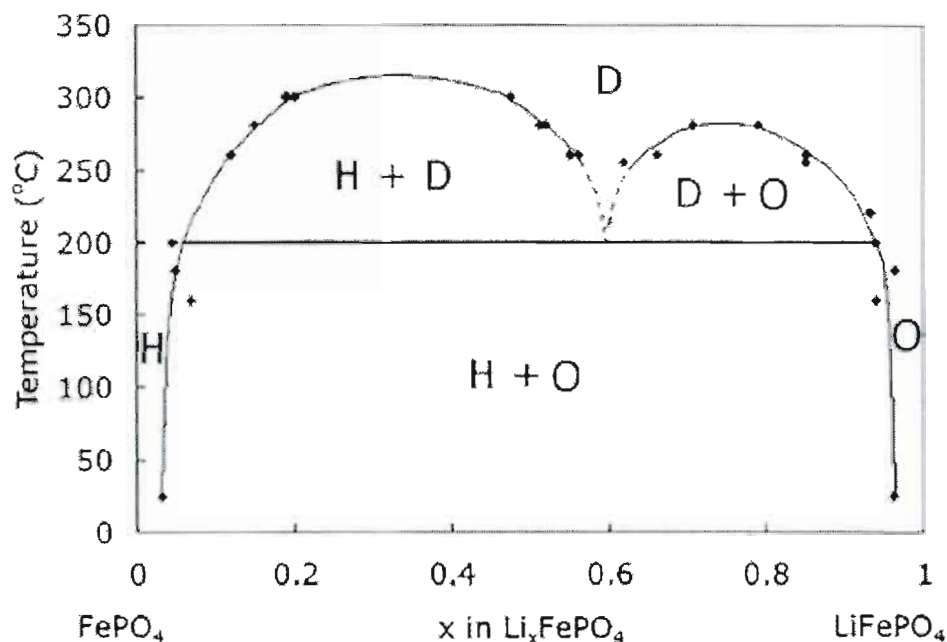


Figure 8. Diagramme de phase solide de la structure LiFePO_4 pour différentes valeurs de x ($0 < x < 1$) et de températures [76].

La Figure 8 présente le diagramme de phase solide pour une variation de température et pour différentes valeurs de x dans Li_xFePO_4 (à noter que D = désordonnée, H = *hétérosite* et O = *olivine*). La transformation de la phase *hétérosite* et *olivine* à une solution solide de Li_xFePO_4 survient à environ 200 °C. Entre 200 et 300 °C, un mélange de solutions solides désordonnées de même que la présence de phase *hétérosite* et *olivine* est présente. Au-dessus de 300 °C, tout l'échantillon de Li_xFePO_4 s'équilibre pour former la solution solide désordonnée. Le diagramme de phase pour ce système indique qu'il y a trois intervalles de composition où la solution solide désordonnée est stabilisée à une température intermédiaire, soit $x = 0, 0,6$ et 1 . La chaleur de transformation a été mesurée pour un échantillon à $x = 0,5$ et est estimée à au moins 700 J mol^{-1} [76]. Le domaine de la solution solide est fortement relié à la taille des particules et a un impact majeur sur le comportement électrochimique [78-80].

1.5.2 MODÈLE DE DÉSINSERTION DU LITHIUM

Le mécanisme d'insertion/désinsertion du lithium a été étudié par plusieurs techniques, en plus d'avoir été modélisé. Andersson et *al.* [81] ont étudié par électrochimie le procédé de la désinsertion du lithium de la structure LiFePO_4 synthétisé par voie thermique et caractérisée par diffraction des rayons X *in situ* et par spectroscopie Mössbauer [69]. Ils ont démontré que 20-25 % du LiFePO_4 demeure inchangé en fonction de la taille des particules et de la surface spécifique du matériau. De plus, la quantité de lithium extraite lors du premier cycle est supérieure que lors du deuxième cycle. Une corrélation directe entre la température et le nombre de lithiums extraits a aussi été obtenue. Par ces observations, ils ont proposé que l'étape limitante soit la diffusion du lithium dans la structure.

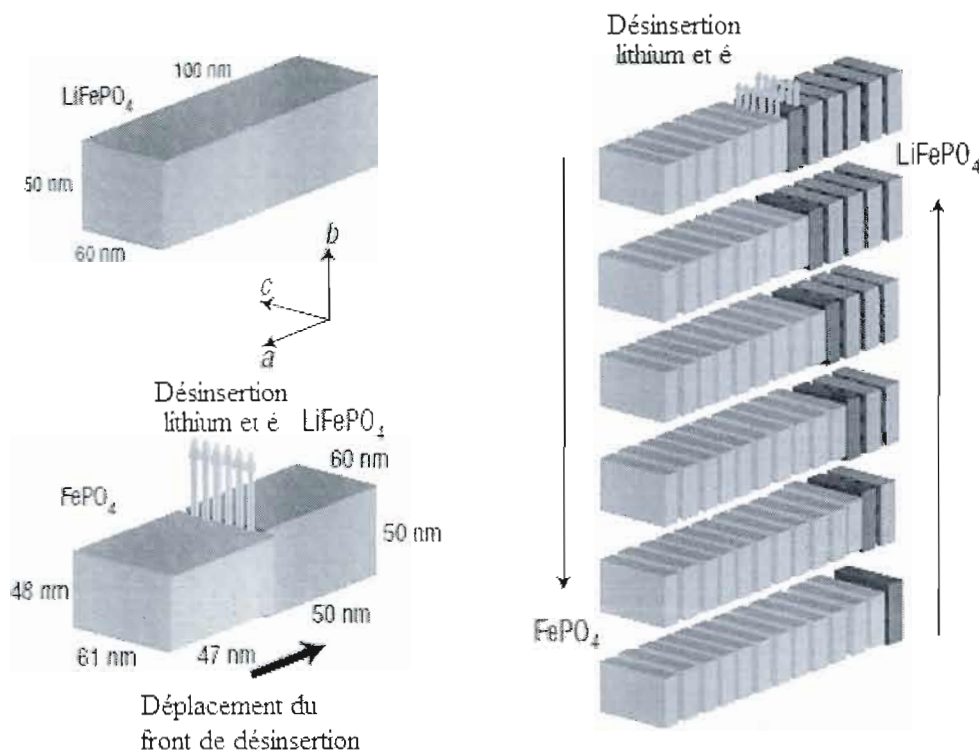


Figure 9. Représentation du mécanisme de désinsertion du lithium par le modèle cascade domino [68].

Le modèle cascade domino a été développé pour expliquer le mécanisme d'insertion/désinsertion du lithium du LiFePO_4 . Les ions de lithium se déplacent dans la direction *b* et créent une interface entre les deux phases. Lorsque la désinsertion

s'effectue, la région lithiée diminue face au déplacement du front de désinsertion. Ce phénomène est observé jusqu'à la disparition complète de la phase lithiée. Les différents dominos illustrés à la Figure 9 sont attribués à des sections de la particule de LiFePO_4 . La cascade provient de l'enchaînement successif devant le front de désinsertion. Le phénomène est aussi observé pour le cas d'une insertion. Le mécanisme a été démontré par diffraction des rayons x *ex situ* et par microscopie électronique à transmission [68]. Ce modèle est aussi en concordance avec les calculs théoriques effectués par Allen *et al.* [82], en utilisant l'équation Avrami-Johnson-Mehl-Eroofev. Ils ont démontré que la transformation de phase est contrôlée par un front de désinsertion et non par un site de nucléation. Un autre modèle présumant un mécanisme de croissance à trois dimensions a été proposé par Srinivasan *et al.* [83]. Cependant, Laffont *et al.* [84] confirme que ce modèle ne permet pas d'expliquer l'insertion/désinsertion du lithium dans la structure olivine gérée par une forte anisotropie de la diffusion du lithium. Par des résultats de spectroscopie de perte d'énergie de l'électron (EELS), ils ont démontré qu'il n'y a pas de solutions solides dans la zone interfaciale entre les deux compositions limites.

1.5.3 COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DU $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$

Le profil de voltage lors du cyclage d'une électrode de LiFePO_4 est caractéristique, avec la présence d'un plateau prononcé à environ 3,4 V vs. Li/Li^+ , résultant du changement de phase de l'olivine à hétérosite [76-77]. Prosini *et al.* [85] propose un modèle expliquant la somme de trois contributions qui décrit l'allure de la courbe de potentiel : une ségrégation rapide du lithium sur la surface des particules durant la première étape du processus d'intercalation suivi d'un plateau caractéristique d'un système à deux phases pour finir avec la chute abrupte du voltage provenant de la fin du processus d'intercalation. La Figure 10 présente les trois sections décrites du profil de voltage d'une courbe classique de LiFePO_4 .

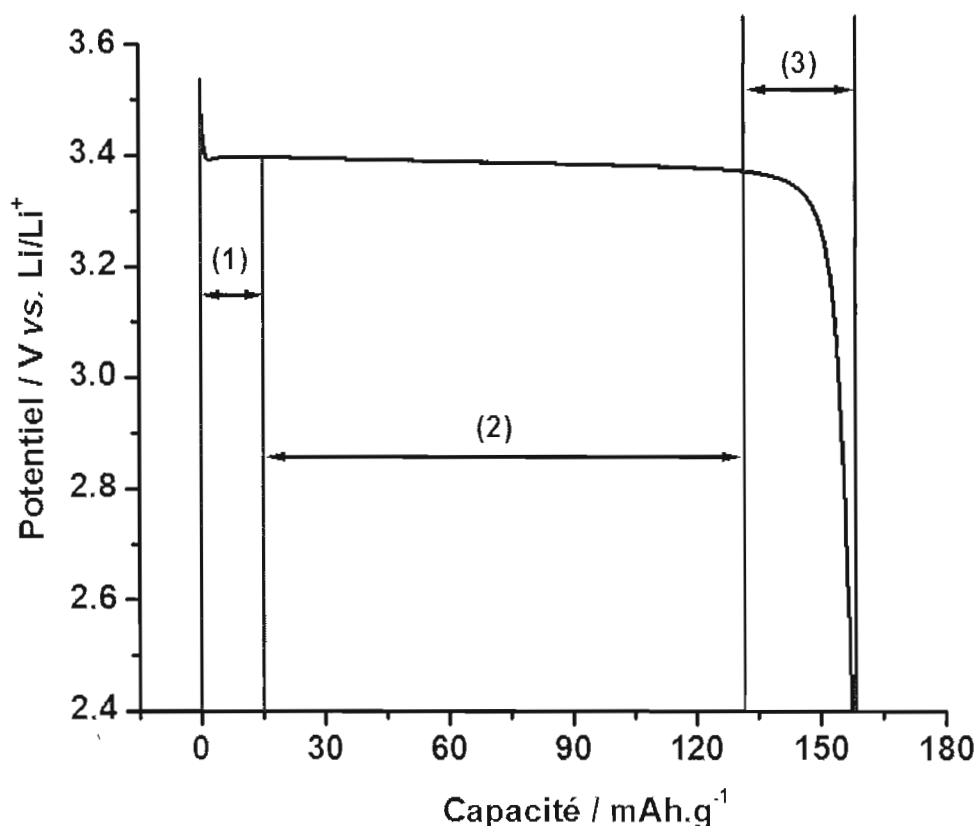


Figure 10. Représentation des trois contributions expliquant le profil de voltage d'une courbe de décharge pour une électrode de LiFePO_4 [85].

La première partie est basée sur une ségrégation de phase, avec une phase pauvre en lithium à l'intérieur de la particule et une diffusion électronique plus faible que la diffusion ionique. La faible diffusion électronique est responsable de la diminution des performances électrochimiques du matériel lors d'une vitesse de cyclage plus élevée. La chute de voltage à la fin de la décharge, attribuée à la troisième partie, est liée à la formation du fer de plus faible valence à la surface du grain. Le modèle concorde avec les courbes expérimentales avec de faibles vitesses de cyclage par lesquelles les paramètres ont été calculés, mais sont aussi valides pour des vitesses de cyclage équivalentes à 10 C [85].

1.5.4 LIMITATIONS

La capacité théorique du LiFePO_4 est de 170 mAh g^{-1} , basée sur une délithiation complète, soit l'équivalent d'un ion Li^+ par unité de formule LiFePO_4 pouvant être extrait [65]. Les premiers essais de désinsertion du lithium de la structure olivine étaient limités

à environ 0,6, résultant de limitations électronique et ionique [65]. En effet, la faible conductivité électronique constitue le principal obstacle pour l'obtention de la valeur de la capacité théorique. De plus, la structure olivine limite à un canal à une seule dimension, la direction b , pour le déplacement du lithium à l'intérieur de la structure. Le problème réside dans une éventualité d'une défectuosité de la structure, il n'y a aucune possibilité pour la diffusion du lithium. L'amélioration des propriétés de transport du LiFePO_4 devient primordiale. Les prochaines sections présenteront les moyens développés pour l'amélioration des propriétés électrochimiques.

1.5.5 AUGMENTATION DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRONIQUE

Le composé LiFePO_4 est un semi-conducteur et la conductivité électronique des particules de LiFePO_4 est très faible ($10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$) [86]. Pour remédier au problème lié à la limitation électronique, plusieurs approches ont été développées comme la réduction de la taille des particules [87], du revêtement des particules avec du carbone ou polymère conducteur [88-89], de la cosynthèse avec une source de carbone pour un revêtement uniforme recouvrant chaque particule [90] et le dopage du matériau avec des cations supervalents pour augmenter la conductivité intrinsèque [86].

1.5.5.1 AJOUT DE CARBONE AUX PRÉCURSEURS DE LA SYNTHÈSE

Une méthode pour augmenter la conductivité électronique est d'ajouter aux précurseurs de départ lors de la synthèse une source de carbone à surface spécifique élevée [90]. La présence de carbone permet la réduction de la taille des particules [91]. Pour que cette méthode démontre une efficacité, l'addition de la poudre de carbone doit être uniformément dispersée. Les performances électrochimiques des particules préparées par cette méthode démontrent que l'ajout de 10 % de carbone augmente la capacité expérimentale lors du cyclage de la batterie [92]. Les différentes sources de carbones ajoutées possèdent un effet sur les résultats électrochimiques. Une étude effectuée sur la synthèse de particules de LiFePO_4 recouvertes de carbone, par une méthode d'activation mécanochimique, a été réalisée avec trois différents types de carbone. Le graphite demeure le type de carbone qui procure de meilleures performances électrochimiques, devant le noir de carbone et le noir d'acétylène [93]. Des résultats par spectroscopie d'impédance électrochimique confirment la réduction de la résistance du transfert de charge avec l'utilisation du graphite comparativement aux deux autres types de carbone [94].

Une autre façon d'obtenir un revêtement conducteur autour des particules est l'utilisation de substances organiques lors de la synthèse [95]. La décomposition de ces composés à haute température permet la formation d'une couche de carbone assurant une conductivité électronique performante. Ravet *et al.* [88] ont synthétisé à partir de composés *olivine* avec la présence de substances organiques telles que le sucre, le lactose, l'acétate de cellulose et des polycycliques modifiées. La déposition de la couche de carbone conductrice démontre une amélioration de la capacité de décharge, de la cinétique de réaction et de la stabilité. La quantité de carbone déposée sur les particules représente moins de 1 % en ratio massique et la capacité théorique (170 mAh g^{-1}) est presque atteinte pour une température à 80°C avec l'ajout d'une surface de carbone [88]. La provenance du carbone utilisée change les propriétés de stabilité, due à la présence d'impureté dans les substances organiques. Ces impuretés peuvent être évitées avec la réduction de Fe^{3+} provenant de Fe_2O_3 par la déposition du carbone [96-97]. Il a aussi été démontré que le carbone ne pénètre pas dans la structure, mais reste bien à la surface des particules [96].

La distribution du carbone dans la composition de l'électrode reste aussi un paramètre crucial déterminant pour une performance électrochimique efficace [98]. La présence d'une couche de carbone uniforme sur les particules permet une diminution de la polarisation lors de l'insertion du lithium [87]. La conductivité électronique est aussi augmentée *via* un traitement carbothermale par la réduction de Fe^{3+} , effectuée par la présence de carbone à la surface des particules. Une température de calcination supérieure à 800°C augmente la présence de phosphide, Fe_2P , qui permet d'augmenter la conductivité électronique, liant les particules les uns aux autres et assurant le déplacement des électrons [99].

1.5.5.2 DOPAGE AVEC UN CATION SUPERVALENT

Un autre moyen, ne nécessitant pas la présence de carbone à la surface, a été développé. La conductivité électronique peut accroître avec l'ajout d'un cation supervalent d'un facteur de $\sim 10^8$ par rapport à la valeur d'origine. Chung *et al.* [86] ont démontré la viabilité du LiFePO_4 dopé avec du Zr^{4+} , Mg^{2+} , Nb^{5+} et les performances électrochimiques démontrent l'obtention de la capacité théorique à température ambiante. De passant de 10^{-10} à $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, le LiFePO_4 possède une conductivité électronique plus élevée que celui du LiCoO_2 et du LiMn_2O_4 [86, 100]. Cependant, ces mêmes travaux ont été questionnés et remis en doute quelques années plus tard par les études effectuées

par Nazar *et al.* [101]. Le dopant augmente la taille des canaux de seulement 0,3 %, ce qui ne devrait pas affecter la mobilité des ions. La localisation du dopant dans la structure aurait plutôt l'effet de ralentir la diffusion du lithium [101].

1.5.5.3 REVÊTEMENT DE LA SURFACE AVEC UN POLYMÈRE CONDUCTEUR

Les particules de LiFePO_4 peuvent aussi être recouvertes à la surface d'un polymère conducteur qui lorsqu'il est dopé, devient conducteur électronique. Récemment, Lepage *et al.* [89] ont utilisé le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) comme polymère conducteur. La Figure 12 schématise la réaction de réinsertion du lithium en formant une couche conductrice de polymère. En résumé, le revêtement de la surface par le PEDOT s'effectue par voie chimique *via* la réinsertion du lithium dans la structure. Le pouvoir oxydant de Fe^{3+} , est réduit à l'aide d'un monomère, créant un radical cation qui se lie avec un autre monomère oxydé. Le polymère s'accroît et se dépose sur la surface des particules de LiFePO_4 . Les performances électrochimiques se comparent avec la valeur de la capacité théorique [89].

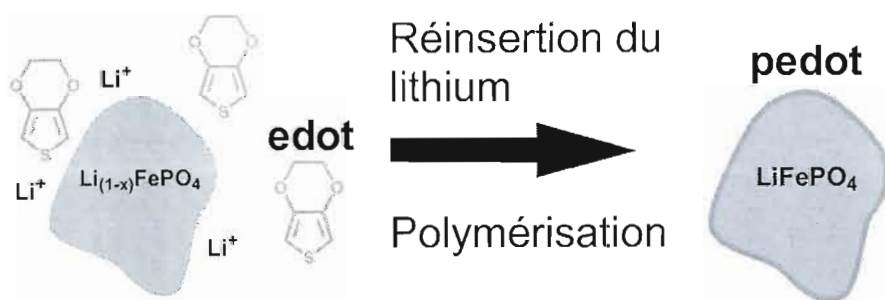


Figure 11. Mécanisme de réinsertion du lithium sur des particules $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ en reformant une couche conductrice de PEDOT [89].

D'autres méthodes utilisant un mélange entre le LiFePO_4 en suspension dans un solvant et avec la présence d'un monomère permettent la connexion entre les particules. Le monomère est polymérisé par voie électrochimique ou chimique. La différence entre cette méthode et celle-ci décrites auparavant est que le polymère n'est pas déposé à la surface, mais forme un agrégat de particules et polymères. En utilisant une matrice de polymère conducteur, le polypyrrole (PPy) ou le polyaniline (PANI) [102-103], la présence d'un agent liant ainsi que le carbone n'est plus nécessaire dans la composition de l'électrode. Cependant, la capacité spécifique de ces matériaux avait tendance à être

faible [102]. Grâce à cet ajout, la capacité spécifique ainsi que la cyclabilité augmentent et la surtension nécessaire diminue à des vitesses de cyclage élevées. Malgré tout, l'utilisation d'une matrice de polymères augmente la masse totale de la batterie, faisant diminuer l'énergie massique totale disponible.

1.5.6 NANOPARTICULES

L'autre grande limitation du composé LiFePO_4 demeure la diffusion du lithium à l'intérieur de la structure. L'utilisation de nanoparticules peut remédier à cette situation [104]. En ayant une taille de particule plus petite, la distance à parcourir du lithium est plus courte. La taille des particules est un paramètre autant important que le revêtement conducteur à la surface des particules [105]. Il suffit que chaque particule de LiFePO_4 ait un contact avec un nombre raisonnable de particules de carbone ajouté lors de la préparation de l'électrode pour obtenir de bonnes performances électrochimiques. Delacourt *et al.* [106] ont démontré des résultats performants pour le LiFePO_4 sans la présence du carbone à la surface si la taille des particules est environ de 140 nm. D'autres résultats démontrent d'excellents résultats avec des dimensions en bas de 100 nm, avec ou sans la présence de carbone [107-108]. Ces résultats indiquent que les deux propriétés sont autant importantes l'une que l'autre [105].

Goodenough *et al.* [109] ont synthétisé le LiFePO_4 par voie hydrothermale et a mis en évidence les effets liés à la réduction de la taille des particules. Croce *et al.* [110] ont essayé diverses approches qui consistent à la dispersion d'une fine poudre métallique (cuivre ou argent) dans les précurseurs de LiFePO_4 . Les auteurs affirment que les particules métalliques agissent en tant que sites de nucléation, ce qui réduit la taille des particules du matériau actif, augmentant ainsi la conductivité électronique et une amélioration de la performance. Prostini *et al.* [111] rapporte aussi la synthèse de nanoparticules LiFePO_4 par chauffage de la forme amorphe, préparée par la lithiation chimique de FePO_4 . Le matériau nanocristallin a une structure globulaire avec une taille de particule de 100-150 nm et une capacité de 162 mAh g^{-1} à température ambiante. Suivant ces énoncés, Ces résultats confirment clairement que la réduction de la taille des particules du matériau actif et l'amélioration de la conductivité électronique mènent à de meilleures performances électrochimiques du LiFePO_4 [39].

1.6 DESCRIPTION D'UNE ÉLECTRODE COMPOSITE ET D'UNE BATTERIE ÉLECTROCHIMIQUE

Une électrode composite est constituée d'un substrat, qui a le rôle de collecteur de courant, sur lequel un revêtement est déposé. Dans le cas d'une cathode en composite, le substrat utilisé est une feuille d'aluminium, souvent recouverte d'une couche de carbone qui augmente la stabilité à des potentiels oxydants. La composition du revêtement est souvent un ratio de 80 :10 :10 matériau actif/carbone/agent liant. Le carbone sert à relier les particules du matériau actif les uns aux autres et assure une connexion électronique. L'agent liant est l'élément qui lie le carbone et les particules du matériau actif. Le polymère le plus utilisé est le polyfluorure de vinylidène (PVDF). La Figure 12 présente une électrode composite de LiFePO_4 avec le déplacement des électrons et des ions de lithium lors d'une décharge.

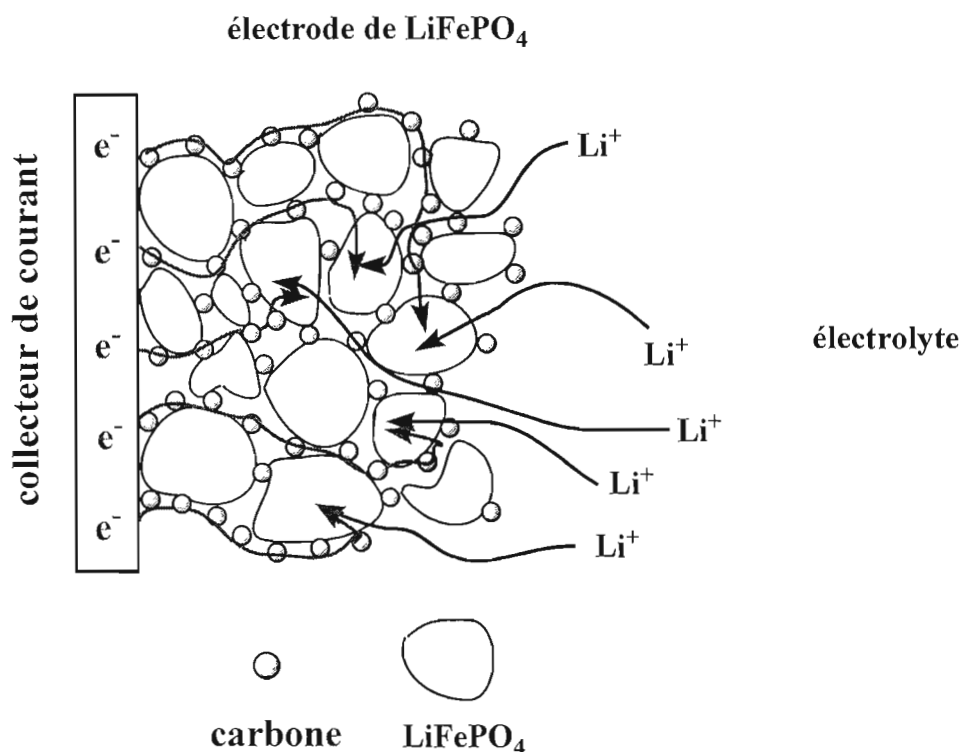


Figure 12. Représentation d'un mécanisme de réinsertion du lithium pour une électrode de LiFePO_4 lors d'une décharge.

Plusieurs paramètres liés à la composition et à la structure de l'électrode ont un effet direct sur les performances électrochimiques. Une étude effectuée par Yu et *al.* démontre les différents paramètres qui affectent la capacité [112]. L'épaisseur du

revêtement est un facteur important qui fait varier beaucoup la capacité. Ainsi, plus l'épaisseur est grande, moins la capacité de la cathode est élevée. Par exemple, pour une épaisseur d'électrode de 25 μm , la capacité est de 142 mAh g^{-1} , ce qui est nettement supérieure que pour une épaisseur de 95 μm , où la capacité est de seulement 40 mAh g^{-1} et ce, pour une même vitesse de cyclage ($C/2$). Cela s'explique par une distance plus grande à parcourir autant pour l'électron que l'ion lithium dans l'électrode. Une augmentation du ratio de carbone dans l'électrode passant de 5 à 10 % favorise la conductivité électronique et fait diminuer la résistance ohmique. La densité de l'électrode a aussi un effet sur la capacité. Par exemple, deux électrodes de même composition ayant une densité de 1,55 g cm^{-3} et 2,22 g cm^{-3} , respectivement, présentent des capacités différentes. L'électrode avec une densité de 1,55 g cm^{-3} obtient une capacité plus élevée, mais avec un plateau de potentiel plus faible que pour l'électrode de 2,22 g cm^{-3} . L'électrode de plus faible densité présente des lacunes quant à la connectivité entre les particules, faisant augmenter la résistance et diminuant le potentiel de décharge. Cependant, les espacements sont plus nombreux et laissent passer plus facilement les ions de lithium, ce qui procure une capacité plus élevée [112].

La Figure 13 présente les composantes d'une batterie type bouton, généralement utilisée en recherche. Une enveloppe externe sert de protection contre la présence d'eau et d'oxygène, en plus d'empêcher que l'électrolyte liquide se déverse. L'électrode positive est installée sur la partie du bas de l'enveloppe. Un séparateur est déposé sur l'électrode positive et ensuite viennent l'anode et le couvercle qui est une pièce indépendante de l'enveloppe externe. L'assemblage de la batterie se fait dans une boîte à gants, sous atmosphère d'argon, pour éviter la présence d'oxygène et d'eau qui peuvent affecter l'électrolyte et par de fait même, les performances électrochimiques.

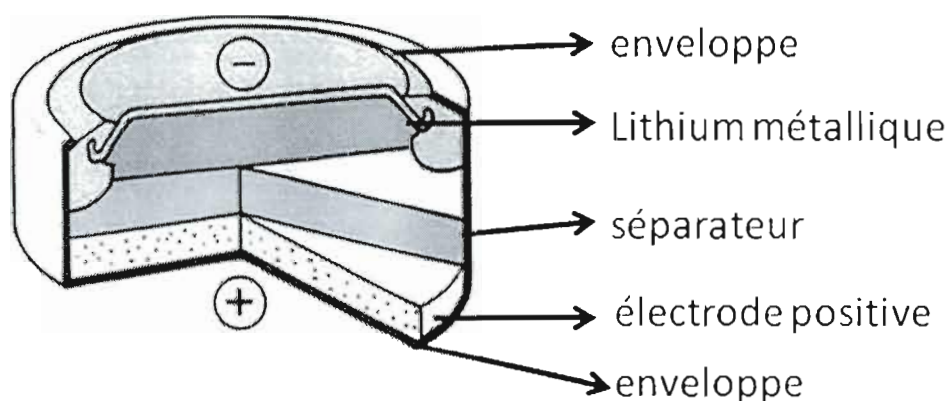


Figure 13. Représentation d'une batterie type bouton ainsi que ces composantes.

La fabrication des batteries requiert une compétence nécessitant une main-d'œuvre qualifiée et du temps pour la préparation du revêtement, de l'assemblage et de la connaissance pour le cyclage des batteries. Cependant, toutes ces étapes demeurent encore le seul moyen d'obtenir des informations sur le matériau actif. Cela constitue un défi quotidien que doit faire face l'industrie des matériaux actifs. C'est dans cette optique que l'intérêt de développer une technique alternative a pris son sens. Une technique qui ne requiert pas la préparation d'une électrode composite et de l'assemblage d'une batterie électrochimique. Cela permettrait d'obtenir des résultats plus rapidement que la méthode conventionnelle, ce qui constituerait un avancement majeur pour l'industrie des matériaux de batteries.

1.7 NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE

Une nouvelle méthode a été développée provenant directement d'une demande de l'industrie, qui permet de connaître la capacité du matériau actif étudié. Elle doit être utilisée dans un contexte analytique, procurant une valeur représentative du matériau, pouvant être effectuée de façon routinière. Cette technique permettrait de fournir des renseignements rapidement, sans l'assemblage d'une batterie complète et le cyclage de celle-ci. La méthode peut être utilisée dans le cas de nanoparticules, et ce, avec ou sans un revêtement de carbone à la surface des particules, ce qui n'est pas possible pour les analyses de type batterie bouton. La méthode développée est basée sur un mécanisme électrochimique similaire à une batterie lithium-métal et est effectuée dans un système d'électrolyse. La technique développée utilise un médiateur redox en solution qui est oxydé à l'aide d'une électrode de grande surface à potentiel constant. Ce médiateur redox

doit posséder un potentiel standard supérieur au LiFePO_4 (3,4 V vs. Li/Li^+). Donc, le contact électronique entre les particules de LiFePO_4 en suspension dans la solution et l'électrode de travail est assuré par le médiateur redox en solution. Le médiateur redox est alors oxydé par le potentiel maintenu constant à l'électrode de travail pour obtenir un ratio oxydé/réduit d'environ 0,8. En même temps, le courant en fonction du temps d'électrolyse est mesuré. Lorsque le courant atteint une valeur constante pendant au moins une heure, l'ajout d'une quantité connue de LiFePO_4 est effectué. Le médiateur redox possède alors un potentiel oxydant permettant l'oxydation des particules de LiFePO_4 en suspension. La quantité de courant attribuée à la réoxydation de la solution est directement liée, *via* la loi de Faraday, au nombre de mole de Fe^{2+} dans le LiFePO_4 qui est oxydé à Fe^{3+} et donc à la capacité de LiFePO_4 . Cette technique permet de fournir une valeur de la capacité de charge d'une façon plus rapide que l'assemblage d'une batterie et le système électrochimique peut effectuer plus de dix analyses sans perte d'efficacité.

Le développement d'un système stable d'électrolyse totale constitue la première étape du projet. Il est essentiel que les électrodes soient séparées pour éviter toute contamination avec la solution analysée. Pour se faire, une cellule à trois compartiments séparés par deux frittes a été utilisée pour les premières analyses, mais s'est avérée inefficace lors d'électrolyse de longue durée parce qu'il y avait des fuites d'un compartiment à l'autre. Il a fallu construire de toutes pièces une cellule électrochimique selon les exigences voulues. Pour augmenter l'efficacité de l'électrolyse, l'utilisation d'une électrode de grande aire est requise. Pour ce faire, une tige de carbone en forme de cylindre (diamètre = 1 cm, hauteur = 5 cm) a été utilisée comme électrode de travail. Cependant, la surface n'est pas assez grande pour remédier à la situation. Donc, la tige de carbone a été remplacée par une mousse de carbone vitreux réticulée, procurant une plus grande surface et augmentant la vitesse de l'électrolyse. Le choix du médiateur redox est très important pour les raisons mentionnées auparavant. Les ferrocènes semblaient être une famille de molécules pouvant satisfaire ce critère (3,6 V vs. Li/Li^+) [113], mais les analyses effectuées ont démontré leur instabilités en présence d'eau. Une nouvelle option s'est présentée avec les molécules du type navette redox, utilisées comme additif contre la surcharge dans une batterie au lithium. Ainsi, le médiateur redox utilisé pour la technique développée est le 10-méthylphénouthiazine (MPT) de la famille des phénouthiazines [114]. Ce médiateur redox est stable pendant une longue période de temps et possède un potentiel se situant dans un intervalle approprié pour l'oxydation du LiFePO_4 . Malgré tout, les analyses ont démontré que l'efficacité de la réaction n'était pas encore optimale.

et était causée par la capacité limite de la contre-électrode à consommer la charge. Il fallait trouver un dépolarisateur, soit une molécule électroactive qui est sacrifiée en acceptant l'électron à la contre-électrode. Le benzophénone a été utilisé à cet effet [115], mais l'efficacité de l'électrolyse demeurerait encore faible causée par des problèmes de stabilité du radical formé. Pour remédier à la situation, l'utilisation d'une électrode en lithium métallique améliore la technique par la réduction des ions de lithium présent dans l'électrolyte sur sa surface.

1.8 NAVETTES REDOX (REDOX SHUTTLE)

La famille des molécules "redox shuttle" ou navette redox permet une protection contre la surcharge [116-120]. Les navettes redox sont des molécules organiques ajoutées à l'électrolyte qui doivent posséder un potentiel standard d'environ 0,3-0,4 V supérieur au potentiel opérationnel de l'électrode positive. La navette redox demeure inactive pendant que la batterie se charge normalement. Au moment de la surcharge, lorsque le potentiel augmente au-dessus du voltage opérationnel, la navette redox entre en fonction. Le surplus de courant imposé par le chargeur est consommé par le médiateur qui est oxydé à l'électrode positive. Le médiateur, porteur d'une charge positive, diffuse vers l'électrode négative *via* le milieu électrolytique. Arrivée à l'électrode négative, une réaction de réduction s'effectue. La navette redox parcourt à nouveau le milieu électrolyte vers l'électrode positive pour un nouveau cycle redox. Le processus se poursuit sans cesse jusqu'à l'arrêt de la charge. Le terme "shuttle" ou navette provient alors du fait que la molécule voyage d'une électrode à l'autre en transportant les électrons imposés, protégeant l'électrolyte et l'électrode de décomposition. Cette réaction est très stable et peut durer, dans certains cas, pendant plus de 200 cycles de surcharge [121].

Les trois familles de molécules organiques utilisées comme navette redox [119] les plus connues sont les aromatiques tels que le 1,4-tert-butyl-2,5-diméthoxybenzène [122], les phénothiazines [114] et le 2,2,6,6-tétraméthylpiperinyl-oxydes (TEMPO) [123] (Figure 14). Après l'étude de plus de 200 molécules candidates utilisées à cet escient, seules ces trois molécules ont démontré une réelle efficacité contre la surcharge. Le 1,4-tert-butyl-2,5-diméthoxybenzène (DDB) est la molécule la plus efficace, avec une protection pendant plus de 200 cycles [121]. Cependant, le potentiel standard de cette molécule, soit 4,0 V vs. Li/Li^+ , est trop élevé par rapport au voltage opérationnel du LiFePO_4 ($\sim 3,4$ V vs. Li/Li^+) et ne doit pas être supérieur à 0,4 V. Un choix plus approprié est le 10-méthylphénothiazine, dont le potentiel standard du premier couple utilisé dans le

cadre de la technique élaborée ici est de 3,62 V vs. Li/Li^+ , et vérifié par voltamétrie cyclique. Comme démontré par Sun *et al.* [124], le radical cationique obtenu par l'oxydation de la phénothiazine est très stable.

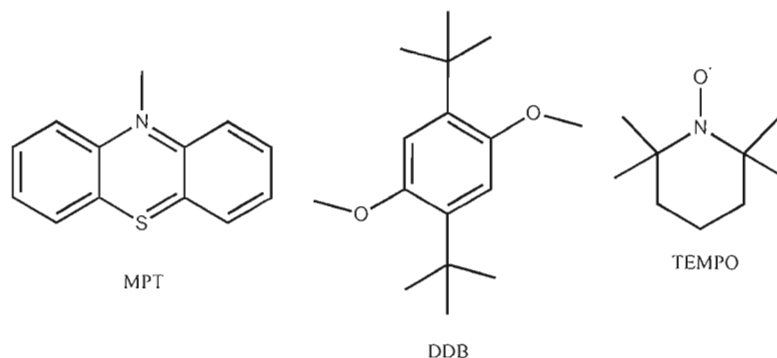


Figure 14. Structure moléculaire du 10-méthylphénothiazine (MPT), 1,4-tert-butyl-2,5-diméthoxybenzène (DDB) et 2,2,6,6-tétraméthylpiperinyl-oxides (TEMPO).

1.9 LES TECHNIQUES UTILISÉES POUR L'ÉLABORATION DU PROJET

Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées pour développer cette méthode. La voltamétrie cyclique a servi à obtenir le potentiel standard du médiateur redox, E_0 , avant chaque analyse pour vérifier la référence. L'électrolyse à potentiel constant était la technique utilisée pour l'oxydation du médiateur. Le cyclage des batteries en mode galvanostatique a permis l'obtention de la capacité des échantillons étudiés pour les comparer avec les données de la méthode développée. La diffraction des rayons X a été utilisée pour démontrer la distinction entre les deux phases cristallines *olivine* et *hétérosite* des particules avant/après l'oxydation. La spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée a procuré des résultats sur les bandes de vibration caractéristiques des deux phases cristallines. La spectroscopie d'émission atomique par flamme a permis de démontrer l'efficacité de la réaction entre le médiateur et les particules de LiFePO_4 par l'analyse quantitative du lithium.

1.9.1 VOLTAMÉTRIE CYCLIQUE

La voltamétrie cyclique est une technique d'analyse électrochimique étudiant les propriétés redox des structures et composés chimiques à l'interface de l'électrode. C'est une méthode potentiodynamique, où le potentiel est constamment en évolution utilisant un système à trois électrodes ainsi qu'un potentiostat. Un potentiostat fonctionne en

mesurant le potentiel entre l'électrode de travail et de référence qui est comparé avec la valeur demandée. Le voltage observé entre l'électrode de travail et la contre-électrode est ajusté jusqu'à ce que le potentiel entre la référence et l'électrode de travail atteigne la valeur désirée et le courant est mesuré. Ces données sont ensuite tracées sur un graphique de l'intensité du courant en fonction du potentiel. Une variation de potentiel avec une vitesse contrôlée prédéterminée est effectuée jusqu'à la borne prédéfinie. Après avoir atteint cette borne, le retour à la borne initiale s'effectue à la même vitesse pour compléter le premier cycle. La Figure 15 présente le profil du potentiel en fonction du temps, décrivant les cycles en boucle.

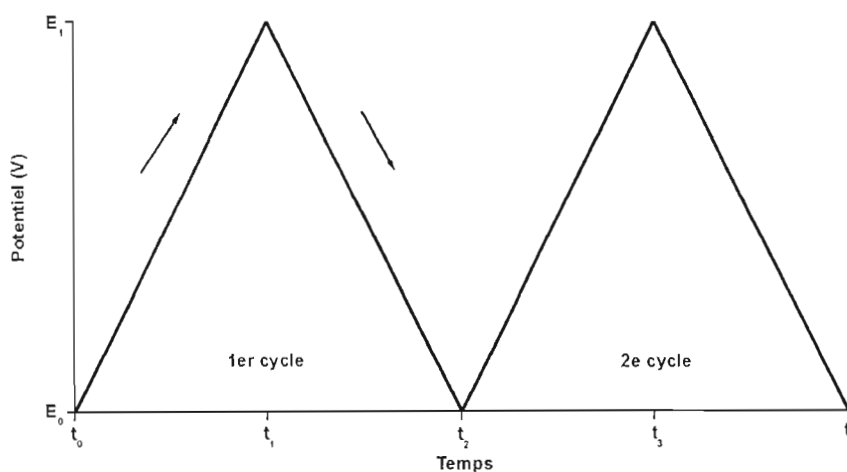


Figure 15. Évolution du potentiel en fonction du temps en perpétuelle, démontrant le balayage en boucle du potentiel.

Lorsque le voltage se rapproche du potentiel standard, E_0 , une énergie est disponible pour faire une réaction d'oxydoréduction de l'espèce électroactive et l'intensité du courant augmente. Cette augmentation se manifeste jusqu'à ce que la limite de diffusion soit atteinte, ce qui fait diminuer le courant. Dans le cas d'une réaction réversible, le courant utilisé pour l'oxydation ou la réduction doit être la même lorsque le potentiel retourne vers la borne initiale à la même vitesse.

L'équation de Randles-Sevcik décrit la relation du courant avec les paramètres affectant celui-ci :

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad [1.11]$$

où i_p est le courant mesuré (mA), n est le nombre d'électrons transférés de la demi-réaction (mol), A est la surface de l'électrode (cm^2), D est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C est la concentration de l'espèce électroactive (mol cm^{-3}) et v est la vitesse de balayage (V s^{-1}).

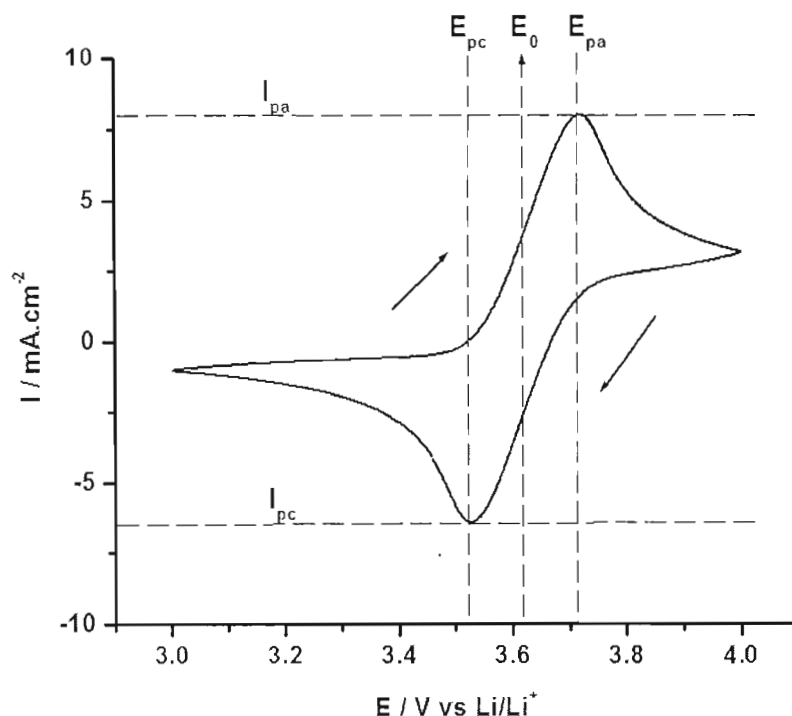


Figure 16. Voltamogramme d'une solution de 20 mM MPT dans 0,5 M LiPF_6/PC . ($V = 100 \text{ mV s}^{-1}$, Intervalle de potentiel = 3,0 à 4,0 V vs. Li/Li^+ , 3^e cycle, électrode de travail = carbone vitreux, référence = Li/Li^+ , contre-électrode = lithium métallique)

La Figure 16 présente un voltamogramme d'une solution de MPT. Les valeurs obtenues pouvant être obtenues par la voltamétrie cyclique sont le courant de pic anodique, I_{pa} , le courant de pic cathodique, I_{pc} , le potentiel du pic anodique, E_{pa} , le potentiel du pic cathodique, E_{pc} et le potentiel standard, E_0 . La valeur du potentiel standard permet la vérification de l'électrode de référence. Cette technique permet aussi de connaître la concentration des espèces oxydées dans la solution électrolytique. En connaissant les paramètres constants de l'équation 1.1, l'intensité du courant est directement proportionnelle à la concentration. En comparant la hauteur du pic d'oxydation du

voltamogramme avant et après, le suivi de la concentration des produits désirés peut être effectué.

1.9.2 ÉLECTROLYSE TOTALE

Une électrolyse totale permet l'oxydation ou la réduction complète d'une espèce électroactive en solution à potentiel ou courant fixe. Dans notre cas, l'électrolyse est effectuée à potentiel fixe parce que cette méthode permet d'oxyder le médiateur redox en solution pour obtenir le ratio oxydé/réduit voulu. Pour obtenir ce ratio, il faut utiliser l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad [1.12]$$

où E est le potentiel désiré (V), E_0 est le potentiel standard (V), R est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T est la température (K), n est le nombre d'électrons transférés de la demi-réaction (mol), F est la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$), $[ox]$ est la concentration d'espèce oxydée (mol L^{-1}) et $[red]$ est la concentration d'espèce réduite (mol L^{-1}).

La méthode mesure le courant en fonction du temps et s'effectue à l'aide d'un système à trois électrodes. L'électrode de travail possède une grande surface pour faciliter le transfert de charge. La contre-électrode est séparée de l'électrode de travail, car celle-ci produit des produits secondaires en grande quantité causée par le courant élevé. Dans le cas d'une oxydation, lorsque le potentiel est imposé, une augmentation drastique du courant est apparente. Il y a alors une différence de potentiel entre celui imposé et celui perçu par l'électrode. Cette différence est compensée par un courant anodique. Le courant évolue d'une façon décroissante exponentielle en fonction du temps et obéit à la loi de Cottrell. Il faut spécifier qu'elle est valide seulement lorsque la diffusion régit le déplacement des espèces $[ox]$ et $[red]$, ce qui n'est pas le cas de la méthode, où une agitation est constante dans le système. Cependant, la courbe d'électrolyse présente une allure similaire à la loi de Cottrell décrite comme suit [125] :

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o^{**}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad [1.13]$$

où i est le courant mesuré (mA), n est le nombre d'électrons transférés de la demi-réaction (mol), F est la constante de Faraday ($94\,685\text{ C mol}^{-1}$), A est la surface de l'électrode (cm^2), D_0 est le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$), C est la concentration de l'espèce électroactive (mol cm^{-3}) et t est la durée de temps (s).

1.9.3 CYCLAGE DE BATTERIES EN MODE GALVANOSTATIQUE

Le cyclage des batteries s'effectue normalement en mode galvanostatique. Cette technique permet d'oxyder ou de réduire le matériau actif avec un contrôle de la vitesse de la réaction. Les analyses s'effectuent habituellement avec une batterie bouton et la réaction s'effectue aux deux électrodes. Dans ce cas-ci, l'anode est aussi utilisée comme référence. Un courant est imposé à la batterie étudiée et le profil du voltage est observé par rapport à l'électrode de référence dans ce cas-ci Li/Li^+ ($-3,0\text{ V vs. ESH}$). Un intervalle de potentiel est prédéfini, soit dans lequel la réaction se déroule. Le surpotentiel par rapport au potentiel thermodynamique n'est pas uniquement dû à la chute ohmique IR , mais aussi aux résistances associées au transfert de charge et au transfert de masse. Le courant imposé est calculé à partir de la quantité de matériau actif présente dans l'électrode de travail. La vitesse de cyclage est directement liée au courant imposé qui est donné par l'équation suivante :

$$I = \frac{C}{n} \cdot m \quad [1.14]$$

où I est la valeur du courant (mA), C représente la capacité théorique du matériau actif étudié (mAh g^{-1}), m est la masse de matériau actif (g) et n est le temps d'imposition du courant (h). Par exemple, une vitesse de cyclage d'une valeur C indique que la totalité du matériau actif est oxydée/réduit par le courant imposé dans une heure. Une valeur de $C/10$ indique que la batterie est chargée/déchargée pendant dix heures par le courant imposé. Pour une vitesse de cyclage de 10 C , une période de six minutes est nécessaire pour charger/décharger la batterie. La variation de la vitesse de cyclage permet l'étude des performances électrochimiques [112]. La Figure 17 présente les résultats d'une batterie LiFePO_4 pour différentes vitesses de cyclage.

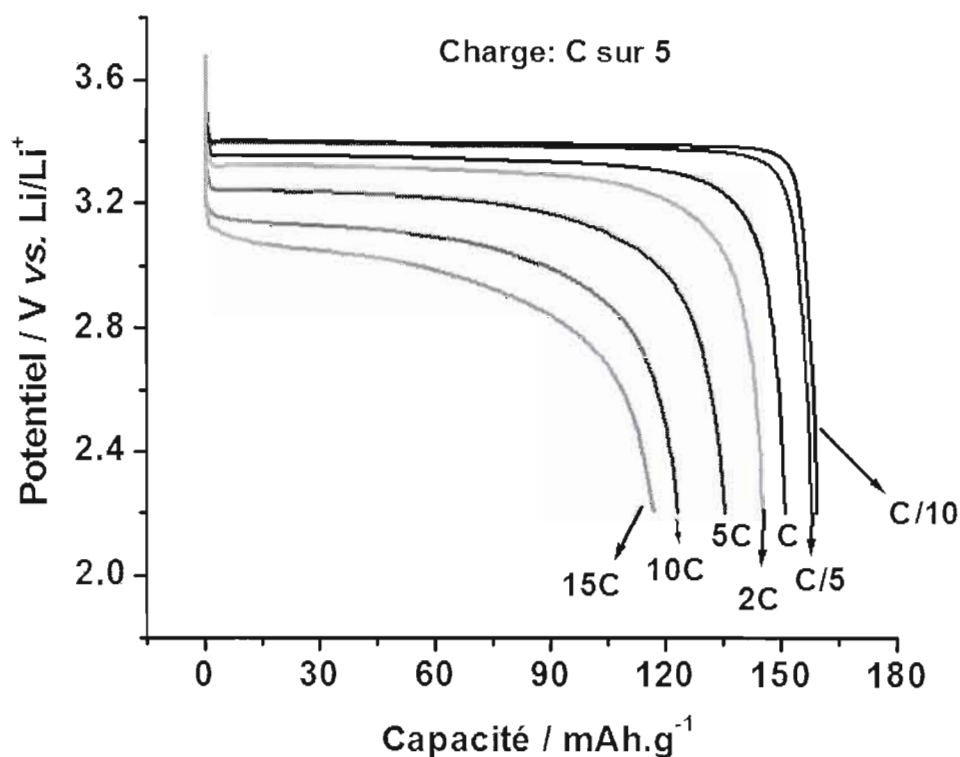


Figure 17. Courbes avec différentes vitesses de décharge d'une électrode C-LiFePO₄ (10 % carbone, 10 % PVDF, solvant 1 M LiPF₆/1:1 EC:DMC, 2,2 à 4,2 V vs. Li/Li⁺) [126].

1.9.4 DIFFRACTION DES RAYONS X

Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction des rayons X sur la matière cristalline. Les rayons X sont produits en bombardant un métal avec des électrons à haute énergie. Lorsqu'ils pénètrent dans le métal, les électrons sont ralentis et produisent un rayonnement dans un domaine continu de longueurs d'onde, appelé *bremsstrahlung* [127]. Les rayons X sont aussi produits par la relaxation après l'éjection des électrons de coeur. La longueur d'onde dans ce cas dépend de la source utilisée (cuivre, cobalt *etc.*). La structure du composé cristallin est représentée par le diffractogramme de celui-ci. Le phénomène existant entre les rayons X et la matière provoque un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations provoquent une réémission des ondes électromagnétiques de même fréquence, appelée diffusion de Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les interférences des rayons diffusés vont être constructives ou

destructives. Les interférences constructives sont déterminées par la loi de Bragg, comme démontrée par la Figure 18, décrite comme suit :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad [1.15]$$

où d est la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques, θ est le demi-angle de déviation, soit la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur, n est l'ordre de réflexion et λ est la longueur d'onde des rayons X [128].

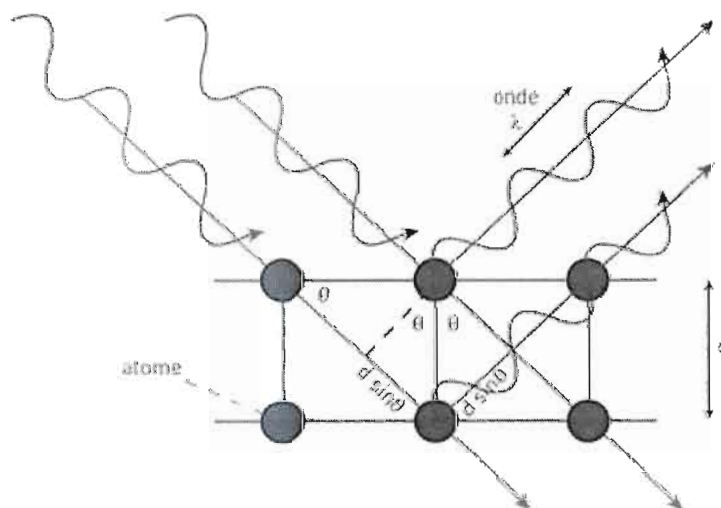


Figure 18. Représentation de la loi de Bragg expliquant la diffraction des ondes sur les atomes.

Les indices de Miller (hkl) sont les inverses des distances d'intersection et sont très utiles pour exprimer la distance interréticulaire. Dans le cas d'un réseau orthorhombique, la taille et la géométrie de la maille primaire est dépendant de la valeur d de la maille primaire par l'équation [127] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad [1.16]$$

La symétrie et les éléments constituant la maille primaire déterminent l'intensité du faisceau diffracté et par conséquent, l'intensité des pics du diffractogramme. La symétrie peut causer des absences systématiques tandis que l'habileté de dispersion des rayons X est directement proportionnelle au nombre d'électrons dans l'atome. Donc, la présence ou l'absence du lithium dans $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$ a peu d'influence sur l'intensité des

pics du diffractogramme. L'équation de Debye-Scherrer permet de démontrer que la taille des particules a un effet sur la largeur des pics du diffractogramme par l'équation suivante :

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad [1.17]$$

où t est la taille des cristallites, la valeur équivalente 0,9 est attribuée au facteur de forme sans dimensions, λ est attribuée à la longueur d'onde de la radiation, soit le cobalt ($\text{Co} = 1,7890 \text{ \AA}$), B est la largeur à mi-hauteur du pic d'intensité de diffraction associée au plan (hkl) en radian et θ est la moitié de l'angle de diffraction en degré, soit l'angle de Bragg [128].

1.9.5 SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION ATOMIQUE PAR FLAMME

La spectroscopie d'émission par flamme est une technique où l'analyte est sous forme de vapeur atomique créée dans une flamme. L'échantillon est introduit dans la flamme et la chaleur fait évaporer le solvant et brise les liaisons chimiques et libère des ions. Une proportion de ceux-ci est excitée thermiquement à un niveau d'énergie électronique supérieur. Les niveaux excités possèdent une faible durée de vie et reviennent à l'état fondamental en émettant des photons à une longueur d'onde d'émission prédéterminée par la nature de l'atome. La lumière émise est dispersée par un prisme et détectée par un spectrophotomètre. La Figure 19 présente les transitions du niveau fondamental à excité ainsi que le phénomène inverse. Un monochromateur est utilisé pour sélectionner la longueur d'onde, dans notre cas le lithium est à 670,8 nm. Les analyses sont basées sur des courbes d'étalonnage indiquant la proportionnalité entre l'intensité lumineuse émise et la quantité présente dans les étalons préparés. L'exactitude de la courbe d'étalonnage doit être élevée, car elle permet d'obtenir des résultats précis. La présence d'interférence dans la solution étudiée peut affecter les résultats obtenus. Un interférent est un élément qui possède une longueur d'onde d'émission très rapprochée de celui étudié et peut contribuer à la valeur observée et peut aussi atténuer le signal obtenu. Dans les deux cas, la valeur observée est faussée. Une façon pour savoir s'il n'y a pas d'interférent dans la solution analysée est de faire l'ajout dosé de l'analyte étudié à un seul échantillon de la courbe d'étalonnage. L'absence d'interférent est confirmée par la différence entre cette valeur et une autre de la courbe qui est égale à l'ajout dosé.

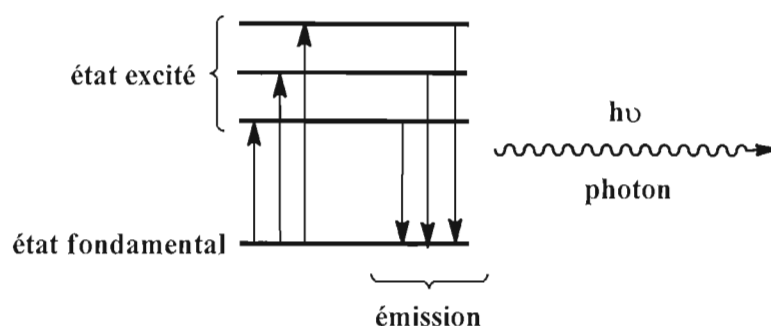


Figure 19. Schéma représentant la transition des électrons d'un état fondamental à l'état excité. L'émission provient du retour de l'électron du niveau excité à l'état fondamental.

1.9.6 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À RÉFLEXION TOTALE ATTÉNUÉE

Cette technique est basée sur la réflexion du faisceau infrarouge à l'intérieur d'un matériau ou cristal lorsque l'angle d'incidence est suffisamment élevé ($>$ angle de réflexion totale qui dépend du matériau). La réflexion atténuée totale (ATR) utilise la propriété de la réflexion totale interne, résultant d'une onde évanescente. Le champ électrique de l'onde s'étend à une petite distance au-delà du cristal. La pénétration dans l'échantillon est d'environ 0,5 et 2 μm , déterminée par la longueur d'onde de la lumière, l'angle incident et l'indice de réflexion. Lorsque les espèces sont présentes sur cette distance, elles peuvent absorber la radiation si elles possèdent un mode actif en IR. Cette méthode permet de détecter les bandes de vibrations caractéristiques des deux phases *olivine* et *hétérosite* [129-130]. Le parcours du faisceau infrarouge dans le cristal est illustré par la Figure 20. La spectroscopie infrarouge ATR est aussi applicable pour les systèmes chimiques et biologiques qui utilisent la transmission. Un avantage de l'ATR par rapport à la transmission est la profondeur à laquelle l'onde pénètre dans l'échantillon qui empêche les problèmes liés à l'atténuation du signal infrarouge dans un média très absorbant comme les solides.

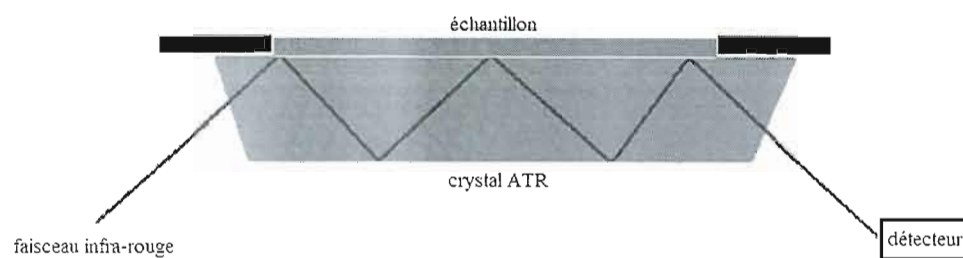


Figure 20. Représentation du chemin du faisceau infrarouge lors d'une réflexion interne totale dans un cristal.

1.10 BIBLIOGRAPHIE

- [1] <http://www.rncan.gc.ca/eneene/renren/aboapren-fra.php>, consulté le 10 août 2011.
- [2] L. Jörisen, H. Frey, Energy Storage, in: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, Amsterdam (2009) 215-231.
- [3] S.G. Chalk, J.F. Miller, J. Power Sources 159 (2006) 73-80.
- [4] J. Arai, T. Yamaki, S. Yamauchi, T. Yuasa, T. Maeshima, T. Sakai, M. Koseki, T. Horiba, J. Power Sources 146 (2005) 788-792.
- [5] E. Karden, S. Ploumen, B. Fricke, T. Miller, K. Snyder, J. Power Sources 168 (2007) 2-11.
- [6] M. Winter, R.J. Brodd, Chem. Rev. 104 (2004) 4245-4270.
- [7] P.J. Hall, E.J. Bain, Energy Policy 36 (2008) 4352-4355.
- [8] M. Jayalakshmi, K. Balasubramanian, Int. J. Electrochem. Sci. 3 (2008) 1196-1217.
- [9] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon 39 (2001) 937-950.
- [10] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, J. Power Sources 157 (2006) 11-27.
- [11] J.M. Andújar, F. Segura, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2309-2322.
- [12] S. Litster, G. McLean, J. Power Sources 130 (2004) 61-76.
- [13] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J.N.C. Hin, H. Wang, K.A. Friedrich, M. Schulze, J. Power Sources 194 (2009) 588-600.
- [14] K.A. Starz, E. Auer, T. Lehmann, R. Zuber, J. Power Sources 84 (1999) 167-172.
- [15] J.-H. Wee, Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007) 1720-1738.
- [16] V.S. Silva, J. Schirmer, R. Reissner, B. Ruffmann, H. Silva, A. Mendes, L.M. Madeira, S.P. Nunes, J. Power Sources 140 (2005) 41-49.
- [17] C. Xu, Y.L. He, T.S. Zhao, R. Chen, Q. Ye, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A1358-A1364.
- [18] J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature 414 (2001) 359-367.
- [19] Conseil économique et social, Nations Unies, 10-70269 (F), (2010)
- [20] B. Scrosati, J. Garche, J. Power Sources 195 (2010) 2419-2430.
- [21] J.-i. Yamaki, S.-i. Tobishima, K. Hayashi, S. Keiichi, Y. Nemoto, M. Arakawa, J. Power Sources 74 (1998) 219-227.
- [22] P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, A.F. Hollenkamp, J. Power Sources 114 (2003) 277-284.
- [23] W.-S. Kim, W.-Y. Yoon, Electrochim. Acta 50 (2004) 541-545.
- [24] S. Flandrois, B. Simon, Carbon 37 (1999) 165-180.
- [25] W.H. Meyer, Adv. Mater. 10 (1998) 439-448.
- [26] J.W. Fergus, J. Power Sources 195 (2010) 4554-4569.
- [27] D. Fauteux, A. Massucco, M. McLin, M. Van Buren, J. Shi, Electrochim. Acta 40 (1995) 2185-2190.
- [28] D.A. Stevens, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A803-A811.
- [29] D.A.C. Brownson, D.K. Kampouris, C.E. Banks, J. Power Sources 196 (2011) 4873-4885.
- [30] K. Zaghib, M. Simoneau, M. Armand, M. Gauthier, J. Power Sources 81-82 (1999) 300-305.
- [31] R. Dominko, E. Baudrin, P. Umek, D. Arcon, M. Gaberscek, J. Jamnik, Electrochem. Commun. 8 (2006) 673-677.
- [32] T. Brousse, R. Marchand, P.-L. Taberna, P. Simon, J. Power Sources 158 (2006) 571-577.
- [33] K. Xu, Chem. Rev. 104 (2004) 4303-4418.
- [34] W. Li, W.R. McKinnon, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2310-2316.
- [35] X.-H. Liu, T. Saito, T. Doi, S. Okada, J.-i. Yamaki, J. Power Sources 189 (2009) 706-710.

- [36] C. Wessells, R.A. Huggins, Y. Cui, *J. Power Sources* 196 (2011) 2884-2888.
- [37] S. Zhang, A. Tsuboi, H. Nakata, T. Ishikawa, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 584-588.
- [38] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J.S. Gnanaraj, H.-J. Kim, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 247-254.
- [39] G.-A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer, New York (2004) pp. 519.
- [40] K. Hayashi, Y. Nemoto, S.-i. Tobishima, J.-i. Yamaki, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2337-2343.
- [41] L.O. Valoen, J.N. Reimers, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A882-A891.
- [42] M.E. Spahr, T. Palladino, H. Wilhelm, A. Wursig, D. Goers, H. Buqa, M. Holzapfel, P. Novak, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1383-A1395.
- [43] T. Sato, T. Maruo, S. Marukane, K. Takagi, *J. Power Sources* 138 (2004) 253-261.
- [44] A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, *J. Power Sources* 194 (2009) 601-609.
- [45] S.H. Ng, J. Wang, Z.P. Guo, J. Chen, G.X. Wang, H.K. Liu, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 23-28.
- [46] S. Yang, J. Huo, H. Song, X. Chen, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2238-2244.
- [47] L. Kavan, J. Prochazka, T.M. Spitler, M. Kalbac, M. Zukalova, T. Drezen, M. Gratzel, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1000-A1007.
- [48] R. Dominko, L. Dupont, M. Gaberscek, J. Jamnik, E. Baudrin, *J. Power Sources* 174 (2007) 1172-1176.
- [49] J.C. Pérez-Flores, A. Kuhn, F. García-Alvarado, *J. Power Sources* 196 (2011) 1378-1385.
- [50] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 1129-1133.
- [51] S. Andersson, A.D. Wadsley, *Acta Crystallographica* 15 (1962) 194-201.
- [52] E. Ferg, R.J. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L147-L150.
- [53] K. Zaghib, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, C.M. Julien, *J. Power Sources* 196 (2011) 3949-3954.
- [54] J.T. Vaughey, C.S. Johnson, A.J. Kropf, R. Benedek, M.M. Thackeray, H. Tostmann, T. Sarakonsri, S. Hackney, L. Fransson, K. Edström, J.O. Thomas, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 194-197.
- [55] K.D. Kepler, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 383-387.
- [56] M. Thackeray, *Nat. Mater.* 1 (2002) 81-82.
- [57] C.Y. Yao, T.H. Kao, C.H. Cheng, J.M. Chen, W.M. Hurng, *J. Power Sources* 54 (1995) 491-493.
- [58] C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, I. Saadoune, A. Rougier, C. Poullerie, G. Prado, M. Grüne, L. Fournès, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 243-253.
- [59] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 461-472.
- [60] G. Li, Y. Iijima, Y. Kudo, H. Azuma, *Solid State Ionics* 146 (2002) 55-63.
- [61] A.D. Pasquier, A. Blyr, P. Courjal, D. Larcher, G. Amatucci, B. Gerand, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 428-436.
- [62] A.M. Kannan, A. Manthiram, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A167-A169.
- [63] Y. Shin, A. Manthiram, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A55-A58.
- [64] T.-F. Yi, Y.-R. Zhu, X.-D. Zhu, J. Shu, C.-B. Yue, A.-N. Zhou, *Ionics* 15 (2009) 779-784.
- [65] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188-1194.
- [66] A. Ritchie, W. Howard, *J. Power Sources* 162 (2006) 809-812.

- [67] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A224-A229.
- [68] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, *Nat. Mater.* 7 (2008) 665-671.
- [69] A.S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J.O. Thomas, *Solid State Ionics* 130 (2000) 41-52.
- [70] A. Ait-Salah, J. Dodd, A. Mauger, R. Yazami, F. Gendron, C. M. Julien,, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (2006) 1598-1605.
- [71] S.-I. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, *Nat. Mater.* 7 (2008) 707-711.
- [72] D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A-30-A32.
- [73] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5085-5092.
- [74] A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A409-A413.
- [75] C. Delacourt, P. Poizot, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Nat. Mater.* 4 (2005) 254-260.
- [76] J.L. Dodd, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A151-A155.
- [77] C.V. Ramana, F. Gendron, C.M. Julien, K. Zaghib, *J. Power Sources* 187 (2009) 555-564.
- [78] A. Yamada, H. Koizumi, S.-i. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, Y. Kobayashi, *Nat. Mater.* 5 (2006) 357-360.
- [79] N. Meethong, H.-Y.S. Huang, W.C. Carter, Y.-M. Chiang, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A134-A138.
- [80] N. Meethong, H.Y.S. Huang, S.A. Speakman, W.C. Carter, Y.M. Chiang, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1115-1123.
- [81] A.S. Andersson, J.O. Thomas, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 498-502.
- [82] J.L. Allen, T.R. Jow, J. Wolfenstine, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2108-2111.
- [83] V. Srinivasan, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1517-A1529.
- [84] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M.Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5520-5529.
- [85] P.P. Prosini, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1925-A1929.
- [86] S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nat. Mater.* 1 (2002) 123-128.
- [87] Z. Chen, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1184-A1189.
- [88] N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 503-507.
- [89] D. Lepage, C. Michot, G. Liang, M. Gauthier, S.B. Schougaard, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 6884-6887.
- [90] S.S. Zhang, J.L. Allen, K. Xu, T.R. Jow, *J. Power Sources* 147 (2005) 234-240.
- [91] D.Z. Z. Li, F. Yang, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2435-2443.
- [92] P.P. Prosini, D. Zane, M. Pasquali, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3517-3523.
- [93] H.C. Shin, W.I. Cho, H. Jang, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1472-1476.
- [94] H.C. Shin, W.I. Cho, H. Jang, *J. Power Sources* 159 (2006) 1383-1388.
- [95] G. Liang, L. Wang, X. Ou, X. Zhao, S. Xu, *J. Power Sources* 184 (2008) 538-542.
- [96] A. Ait-Salah, A. Mauger, K. Zaghib, J.B. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, C.M. Julien, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1692-A1701.
- [97] A. Ait-Salah, K. Zaghib, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, *Phys. Status Solidi A* 203 (2006) R1-R3.
- [98] R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drofenik, M. Bele, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Power Sources* 119-121 (2003) 770-773.
- [99] P.S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, *Nat. Mater.* 3 (2004) 147-152.

- [100] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, *J. Power Sources* 195 (2010) 7904-7929.
- [101] M. Wagemaker, B.L. Ellis, D. Lützenkirchen-Hecht, F.M. Mulder, L.F. Nazar, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6313-6315.
- [102] Y.-H. Huang, K.-S. Park, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A2282-A2286.
- [103] Y. Wang, E. Hosono, K. Wang, H. Zhou,, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 7461-7465.
- [104] P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2930-2946.
- [105] M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2778-2783.
- [106] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A352-A355.
- [107] C.R. Sides, F. Croce, V.Y. Young, C.R. Martin, B. Scrosati, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A484-A487.
- [108] D.-H. Kim, J. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A439-A442.
- [109] J.B. Goodenough, V. Manivannan, *Denki Kagaku* 66 (1998) 1173-1181.
- [110] F. Croce, A.D. Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, B. Scrosati, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A47-A50.
- [111] P.P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, S. Passerini, M. Pasquali, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A886-A890.
- [112] D.Y.W. Yu, K. Donoue, T. Inoue, M. Fujimoto, S. Fujitani, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A835-A839.
- [113] M.N. Golovin, D.P. Wilkinson, J.T. Dudley, D. Holonko, S. Woo, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 9.
- [114] C. Buhrmester, L. Moshurchak, R.L. Wang, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A288-A294.
- [115] Q. Wang, S.M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 651-654.
- [116] C. Buhrmester, J. Chen, L. Moshurchak, J. Jiang, R.L. Wang, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2390-A2399.
- [117] R.L. Wang, C. Buhrmester, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) AA445-AA449.
- [118] R.L. Wang, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1922-A1928.
- [119] L.M. Moshurchak, C. Buhrmester, R.L. Wang, J.R. Dahn, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3779-3784.
- [120] R.L. Wang, L.M. Moshurchak, W.M. Lamanna, M. Bulinski, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A66-A73.
- [121] Z. Chen, Q. Wang, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A2215-A2219.
- [122] L.M. Moshurchak, W.M. Lamanna, M. Bulinski, R.L. Wang, R.R. Garsuch, J. Jiang, D. Magnuson, M. Triemert, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A309-A312.
- [123] C. Buhrmester, L.M. Moshurchak, R.L. Wang, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1800-A1804.
- [124] D. Sun, S.V. Rosokha, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1388-1401.
- [125] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, second ed., John Wiley & Sons, New York (2001) pp. 163, 423.
- [126] Communication privée : D. Lepage et S. Gervais (2011)
- [127] P.W. Atkins, *Chimie Physique*, 6e édition, De Boeck Université, Paris (2000) pp. 625.
- [128] J. Protas, *Diffraction des rayonnements: Introduction aux concepts et méthodes*, Dunod, Paris (1999) pp. 78, 116.

- [129] A. Ait-Salah, P. Jozwiak, K. Zaghib, J. Garbarczyk, F. Gendron, A. Mauger, C.M. Julien, *Spectrochimica Acta Part A* 65 (2006) 1007-1013.
- [130] K. Zaghib, C.M. Julien, *J. Power Sources* 142 (2005) 279-284.

CHAPITRE II

NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE RAPIDE POUR DÉTERMINER LA CAPACITÉ DE CHARGE DU LiFePO_4

RÉSUMÉ

Une nouvelle méthode a été développée permettant d'estimer la capacité de charge du LiFePO_4 . Cette méthode ne requiert par l'assemblage d'une électrode composite composée du matériau actif, du carbone et d'un agent liant en polymère. Elle peut être utilisée pour l'analyse des nanoparticules avec/sans revêtement de carbone. La capacité de charge est dérivée de l'oxydation du LiFePO_4 par une solution contenant un médiateur redox, soit le 10-méthylphénouthiazine, dans un système d'électrolyse totale. Le rôle du médiateur est de connecter l'électrode de travail avec les particules de LiFePO_4 en suspension dans l'électrolyte. Les capacités de charge obtenues par la méthode développée ont été comparées avec celle mesurées par cyclage galvanostatique de batteries au lithium conventionnelles. Une courbe de corrélation a été tracée, démontrant une tendance d'une valeur de capacité supérieure pour la méthode utilisant le médiateur redox. Le médiateur entoure complètement la particule et permet la délithiation complète, ce qui n'est pas le cas pour une électrode composite. Les caractérisations par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée de la poudre récoltée après l'électrolyse démontrent la présence de la phase *hétérosite* uniquement, soit la même observation que pour les tests standards utilisant les batteries au lithium. Un écart-type relatif de 6,8 % est obtenu pour les analyses effectuées de façon routinière.

Les résultats des travaux font l'objet d'une publication dans la revue scientifique *Journal of Power Sources*.

N.D. Trinh, G. Liang, M. Gauthier, S.B. Schougaard, J. Power Sources 200 (2012) 92-97

A RAPID SOLUTION METHOD TO DETERMINE THE CHARGE CAPACITY OF LiFePO₄

Ngoc Duc Trinh^a, Guoxian Liang^b, Michel Gauthier^b, Steen B. Schougaard^{a*}

^a *Université du Québec à Montréal, 2101 Jeanne-Mance, Montréal, Québec,
H2X 2J6, Canada*

^b *Phostech Lithium Inc, 1475 Marie-Victorin, St-Bruno-de-Montarville,
Québec, J3V 6B7, Canada*

**corresponding author.*

Abstract

A new method has been developed to estimate the charge capacity of LiFePO₄. This method does not rely on assembly of active material, carbon and polymer binder composite electrodes, and can be used on nanoparticles with or without carbon coating. Charge capacity is derived from LiFePO₄ oxidation by a solution redox mediator, 10-methylphenothiazine, in a bulk electrolysis system. The mediator serves the role of connecting the working electrode with the LiFePO₄ particles suspended in the electrolyte. XRD and IR spectroscopy identified the oxidized species as *heterosite*-FePO₄, as in standard coin cell tests. Analyses with 6.8 % relative standard deviation were routinely obtained.

Keywords: Lithium battery; Cathode; LiFePO₄; 10-methylphenothiazine; Bulk electrolysis; Charge capacity

1. Introduction

Development of cathode materials for Li-ion batteries is currently a very active research area, in part due to the development of electric and hybrid-electric vehicles.[1-4] One of the major challenges of this work is overcoming the power limitation imposed by the relatively slow transport of lithium ions inside the solid-state structures used for charge storage.[5] A recognised methodology to address this research target is particle down-sizing so that the distance travelled by the lithium ion inside the active material during charge and discharge is minimized.[6-8] In this way most of the ionic transport path is in the liquid electrolyte part of the porous electrode. This is advantageous as liquid electrolytes diffusion coefficients are several orders of magnitude larger than those of solid-state insertion materials.[9]

Down-sizing the active materials however lead to a number of challenges when fabricating active material, carbon, polymer binder *composites* required for making functional electrodes and thus batteries. Specifically, it is difficult to ensure good electrical contact to active material when the carbon particles and the active material particles have comparable size.[10] A common problem when developing new nano-sized battery materials is therefore identifying whether a given performance loss is due to the composite electrode structure or the active materials themselves. This complexity is further compounded when working with materials that require conducting-coatings, since the coating process can have profound effect on the underlying base materials as was shown by Herle *et al.*[11]

An analytical technique that can estimate the capacity of active materials without the use of composite electrode test batteries and independent of the surface conductivity would therefore be an important tool when developing nano-sized battery materials.[12] To be widely used this technique should:

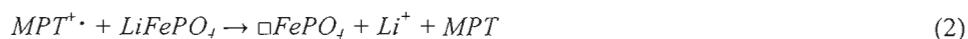
- Not require highly specialized equipment beyond what is normally found in a lithium battery materials laboratory.
- Not be labour intensive.

In addition, it should be independent of the counter electrode structure, *i.e.* species that are generated at the anode should not affect on the cathode process. This technique would first serve as a screening test, to determine if the performance of the base material is sufficient to warrant further analysis such as cycling, abuse (temperature and rate) testing *etc.* using standard techniques like coin cells test.[12-14] Second, it should provide a direct measure of the maximum practical charge capacity. A discrepancy between the capacity measured by the new analytical technique and the standard cells would thus be a strong indication that further optimization of the composite electrode structure is required to produce the maximum performance of the active material. In this paper, we describe an analytical technique that fulfils criteria mentioned above.

Briefly, the active material particles (Fig.1.) is dispersed in the redox mediator containing electrolyte solution, so that the mediator can serve as an electron shuttle between the current collector/working electrode and the particles. There is therefore no need for carbon or a composite electrode structure to perform electrochemical test of the active material.

LiFePO_4 is chosen to validate this technique, because this material, while being attractive due to high safety as well as inexpensive and environmentally acceptable constituents, also exhibit unusually slow lithium ion diffusion.[15] There is therefore a large effort to develop techniques that can produce this material in a form that has nano-scale dimensions.[7] In addition, LiFePO_4 requires a conductive coating to function in composite electrodes. This is however not the case for the redox mediator technique, and we can therefore examine materials that cannot be analyzed with classical coin-cells.[16-18]

The redox mediator was chosen from a family of molecules known as “overcharge redox shuttles” used as an additive for overcharge protection. As such, these molecules have been shown to be stable in the harsh battery environment.[19,20] Specifically, 10-methylphenothiazine (MPT) was chosen since the potential of the first redox couple, 3.62 V vs. Li/Li^+ is just above the potential of LiFePO_4 (~ 3.4 V vs. Li/Li^+).[21,22] The complete reaction cycle therefore becomes:



Every $\text{MPT}^{+\bullet}$ formed at the current collector/working electrode is therefore converted back to MPT by oxidation of LiFePO_4 . As such, the instant where this regeneration stops represents the equivalence point. The charge needed to reach complete delithiation of LiFePO_4 can therefore be determined from the total charge required to return the MPT and $\text{MPT}^{+\bullet}$ concentrations to their initial value before LiFePO_4 addition. The $[\text{MPT}]/[\text{MPT}^{+\bullet}]$ ratio is here conveniently measured by the electrochemical potential according to the Nernst equation.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

10-methylphenothiazine (MPT) (Alfa Aesar 98%), LiPF_6 (Strem Chemicals +99.9%), propylene carbonate (PC) (Sigma-Aldrich anhydrous 99.7%), lithium foil (Aldrich 99.9%) were used as received. R&D and commercial grade samples with varying performance of carbon coated and carbon free LiFePO_4 were generously donated by Phostech Lithium Inc. (St-Bruno de Montarville, Canada). All the samples of LiFePO_4 were dried at 60°C under vacuum for 2 days, before analysis.

2.2. Materials characterization

2.2.1 Redox mediator analysis procedure

The electrolysis was performed in a electrochemical cell composed of an inside fritted container (“fine” porosity) of 30 mL and a 50 mL outside container (Fig. 2). The counter electrode was installed in the outer compartment while the working and reference electrodes were installed in the inside solution, which was stirred during electrolysis. The working electrode (1.5 cm by 2 cm) consisted of reticulated vitreous carbon (RVC) foam, 3 % density (ERG Materials and Aerospace Corp.) with a porosity of 30 PPI connected to a platinum wire. An insulating epoxy was used to stabilize the connection. The reference electrode consisted of lithium foil inside a glass tube filled with 0.5 M LiPF₆ in PC. The exchange of electrolyte was limited by a Vycor frit. A 1.5 cm x 12 cm piece of lithium foil served as the counter electrode and was mechanically cleaned before each electrolysis. All analysis were performed in an argon filled glovebox (H₂O, O₂<1ppm).

Before and after each analysis, the mediator and the reference was verified by cyclic voltammetry (3.0 V to 4.0 V vs. Li/Li⁺, sweep rate 100 mV.s⁻¹) using Pt working electrode (0.02 cm²) inserted in the inner compartment only during this verification step.

In the initial step of the electrolysis, a potential 0.04 V above the [MPT]/[MPT⁺•] redox potential measured by cyclic voltammetry was imposed at the working electrode. This potential was kept *throughout* the electrolysis. During this first oxidation the solution changed from transparent, to dark red indicating formation of MPT⁺•. Once the current reached the background level, defined as a current change of less than 0.2 mA per hour, a known mass of LiFePO₄ was added to the inner chamber solution, and the current was monitored until the background level was reached again (the system is at this time ready to receive a new sample). From an integration of the current vs. time peak, the number of coulombs needed to completely oxidize LiFePO₄ was obtained. Thus using Faraday’s law the capacity is calculated from:

$$\text{Charge capacity (mAh.g}^{-1}\text{)} = Q / (3.6 m) \quad (3)$$

where Q is the total integrated charge in units of A.s and m is the LiFePO₄ sample mass in units of g. For every studied sample, a minimum of six analyses were performed in the same solution. All cited confidence intervals are at the 95% confidence level.

2.2.2 Standard techniques

XRD pattern were recorded using a Bruker D8 Advanced diffractometer with a Cobalt source. The IR spectra were obtained by a Nicolet 6700 FT-IR spectrophotometer coupled with a Smart iTR diamond ATR. Test batteries consisted of a lithium metal anode, a cathode (80 m/m-% active material, 10 m/m-% EBN1010 (mixture of graphite/carbon black) and 10 m/m-% PVDF binder, on a carbon coated Al current collector) separated by a perforated polymer membrane, soaked in 1 M LiClO_4 and hermetically sealed in a CR2032 coin-cell. The cathode material loading was $\sim 4 \text{ mg/cm}^2$. The capacity was determined by slow scan rate voltammetry ($v=0.25 \text{ mV.s}^{-1}$, 3-3.7 V) integrating current vs. time, or by chronopotentiometry (C/12, 2.2-4.0 V).

Lithium analysis consisted of dissolving oxidized lithium iron powder in 1:1 HCl/HNO_3 , before filtration to remove residual carbon. The lithium concentrations were determined from flame emission using a Varian AA-1475, based on a five point calibration curve in the $0\text{-}1 \text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$ concentration range obtained from a $1000 \text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$ certified lithium standard (Aldrich). The confidence interval was calculated at 95% level from five emission values.

3. Results and discussion

3.1. Electrochemical behaviour

The electrochemical measurements made in the bulk electrolysis system are based on a three electrodes setup, where the potential measurement is decoupled from the counter electrode reaction.[23] This has the advantage over the two electrode approach used in coin-cells, that structural or concentration changes at the counter electrode does not affect the measurement. The active materials reaction is further protected from any adverse effect of species generated at the counter electrode by restricted diffusion across the fritted glass membrane that separates inner positive electrode from the outer negative electrode compartment. A typical measurement (Fig. 3) therefore begins by imposing a potential at the working electrode, which is held constant throughout the measurement. A consequence of the difference in potential of the working electrode and the solution, is that an anodic current is passed through the system to form $[\text{MPT}^{+\bullet}]$. As the potential difference diminished, so does the current until there is a potential difference between the solution and the working electrode. At this point the $[\text{MPT}]/[\text{MPT}^{+\bullet}]$ ratio is directly

related to the working electrode potential through the Nernst equation, and as such the system *is* in equilibrium, just before the LiFePO_4 sample is added at time (a) (Fig. 3).

The addition of the sample leads to a large increase in the transferred current as the system tries to compensate *via* eq. 1 for the $\text{MPT}^{+\bullet}$ consumed by delithiation of LiFePO_4 (eq. 2). However, as the diffusion and convection is not sufficient to maintain a high concentration of MPT close to the working electrode, a maximum current is reached at time (b). An alternative interpretation of the appearance of a peak current is that the LiFePO_4 oxidation rate decreases due to an increasing Li^+ diffusion path inside the particle as it is delithiated. However, the fact that doubling the mediator concentration leads to a doubling of peak current (within the experimental error), suggest that the transport of MPT towards the working electrode *is* the limiting factor. At time (c), the system has returned to the same redox-state, *i.e.* $[\text{MPT}]/[\text{MPT}^{+\bullet}]$ concentration is the same as immediately before time (a). The time needed to reach this point depends on a complex combination of transport of charge by the mediator between the working electrode and the LiFePO_4 particles, as well as the kinetic of LiFePO_4 desinsertion reaction. However, the product of the current and the time, *i.e.* the total charge needed to return to equilibrium is *only* dependent on the quantity of LiFePO_4 that has been oxidized.

3.2. System stability and reproducibility.

As with any analytical system, the stability of the baseline is essential to obtaining reliable results. In our system, this translates into a reliable reference electrode and a steady background current. In fact, these two parameters are coupled since drift of the reference electrode will result in an unsteady background current. An example of the stability of the system is shown in Figure 4, where the background current does not vary more than 0.2 mA over the entire analysis series (150 h). The method was performed on 10 different samples, carbon coated and carbon free, and at least six analyses were carried out on each sample.

Mass of LiFePO ₄ (mg)	Integrated current (A.s)	Capacity (mAh.g ⁻¹)
101.3	54.9	150.9
113.5	60.9	149.3
94.1	47.9	141.7
113.5	57.7	141.6
120.4	64.3	149.1
120.0	62.1	144.0
209.0	108.2	144.2
Average at confidence limit of 95 %		145.8 ± 6.4

Table 1. Capacity obtained for different masses of LiFePO₄ for the redox mediator method from the same LiFePO₄ batch as Fig. 4.

Table 1 shows the results for seven replicates of the same sample as in Figure 4. The charge capacity is obtained by using the equation (3) as shown above. These results combined with the 9 other samples for a total of 90 analysis show good reproducibility, as identified by the average relative standard deviation of 6.8 % for the redox mediator method.

Figure 5 shows the successful analysis of carbon *free* LiFePO₄ with an average diameter of approximately 400 nm. The measured capacity of 142.6 ± 4.6 clearly show the possibilities of the redox mediator technique as this sample show no charge/discharge capacity in standard test batteries.

To confirm complete oxidation of LiFePO₄, a commercial C-LiFePO₄ (*Life Power® P2 grade*) was used, since the composite electrode formulation that yields optimal utilisation is known. Battery tests indicated a capacity of 160 mAh.g⁻¹ at the C/5 rate. Using the redox mediator method, a charge capacity of 166.6 ± 3.6 mAh.g⁻¹, was obtained using 7 samples. Considering a carbon content of 2 to 3 wt.%, the charge capacity is consistent with the theoretical value (170 mAh.g⁻¹) for complete Li⁺ desinsertion of LiFePO₄.

Quantitative transfer of charge from the working electrode to LiFePO₄ was further confirmed by partial oxidation, followed by isolation and lithium analysis of the formed Li_{1-x}FePO₄. A predetermined number of coulombs were injected into the MPT solution, to oxidize an excess mass of LiFePO₄. Two different samples with partial oxidation for a transfer of 0.36 and 0.49 electrons per LiFePO₄ formula unit and the ratios of the number

of lithium remaining calculated by the redox mediator method by the lithium concentration obtained by elemental analyses were 1.02 ± 0.01 and 0.998 ± 0.009 , confirming quantitative transfer.

3.3. Methods comparison and validation.

Figure 6 shows the correlation chart between measurements obtained by the redox mediator method and those obtained by cycling of coin cells.[24] It shows the charge capacity measured by coin cell tests vs. the redox mediator method for ten different samples. In this type of correlation graphics, samples that yield the same value for both tests fall on the 45° line that passed through the origin. For the coin cells tests, three values were obtained by cyclic voltammetry, and the seven others by chronopotentiometry.

From Figure 6, it is clear that the redox mediator method yields higher or equivalent capacities compared to the standard battery method. This is to be expected since the redox mediator method will address the entire sample as the $\text{MPT}^{+}/\text{MPT}$ redox couples and the electrolyte is in contact with the *entire* surface of *all* the LiFePO_4 particles. In contrast, battery electrodes rely on point contacts between particles to ensure electronic conduction, while the ionic conduction is limited to the electrolyte filled voids between particles.[112] Consequently, cases where the sample exhibit the *same* capacity by both methods, give a strong indication that the battery test has reached full utilization of the active material.

3.4. Characterization of the oxidation product.

Both LiFePO_4 and Li_0FePO_4 were characterized by X-ray diffraction and IR spectroscopy. Unlike most lithium insertion materials, the oxidation of LiFePO_4 leads to a phase separation into *olivine*- LiFePO_4 and *heterosite*- FePO_4 , which greatly simplifies the analysis.[25] The XRD patterns of LiFePO_4 before and after the chemical oxidation (Fig. 8.) show the full transition from the *olivine* to *heterosite* phase, as the (200) and (210) peaks located at 20° and 26° in the *olivine* phase have been replaced by the corresponding *heterosite* peaks at 21° and 27° in the oxidized sample.[26] The fact that that *all* peaks in the oxidized sample can be assigned to the *heterosite* phase is a further confirmation that oxidation is complete.

IR analysis was further undertaken to examine if the analysis resulted in damage to the system which due to its localized nature would not be visible by XRD. The spectra of the

delithiated phase (Fig. 9b) is assigned as follows: peaks at 1074, 954 and 914 cm^{-1} , are attributed to the stretching modes of the PO_4^{3-} units in the *heterosite* phase for carbon coated samples. For the carbon free sample, similar peaks appeared at 1161, 1077, 979 and 957 cm^{-1} . [27,28] In the 700-600 cm^{-1} range, both materials show similar transformation, where the band at 636 cm^{-1} and a weaker band at 650 cm^{-1} for *olivine* phase become stronger and well-defined peaks for *heterosite* phase. [29] Moreover, the band at 1237 cm^{-1} is indicative of delithiated phase, and is consistently not present in the LiFePO_4 spectrum. [27,28] Combined, the IR spectra show no evidence of damage to the crystal structure.

4. Conclusion

In this work we have investigated a rapid solution method to obtain the charge capacity of LiFePO_4 . The oxidation of LiFePO_4 was performed by a redox mediator, 10-methylphenothiazine, which ensures the electrochemical contact between the working electrode and the active particle. Importantly, the oxidation product was found by XRD and IR spectroscopy to be *heterosite*- FePO_4 , same as in the standard test batteries. Our new technique is interesting as it is a) less labor intensive than standard test batteries, b) without influence from the composite electrode fabrication and c) yields a best case charge capacity that can be used as the target when developing composite electrode formulations. Moreover, its utility when analysing nanoparticles, both with and without conductive coating could make it an important tool for the research community devoted to developing new nanosized LiFePO_4 materials. [89]

Acknowledgement

The authors thankfully acknowledges NSERC for financial support *via* the CRD program (grant no. 385812)

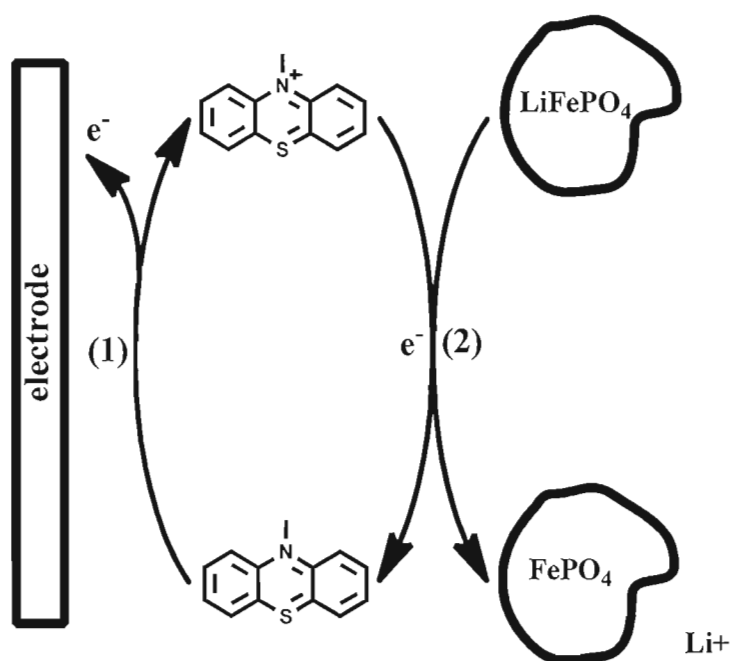


Fig. 1. Mechanism of oxidation of LiFePO_4 via 10-methylphenothiazine (MPT). Both the LiFePO_4 and MPT are present in the liquid electrolyte, where effective stirring ensures MPT and therefore also charge transport between the electrode and the LiFePO_4 particles.

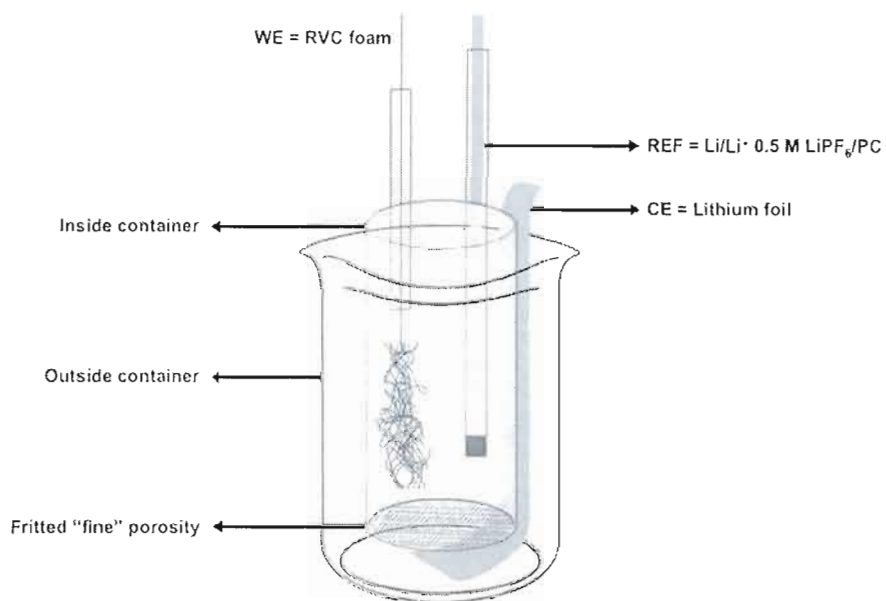


Fig. 2. The electrolysis cell.

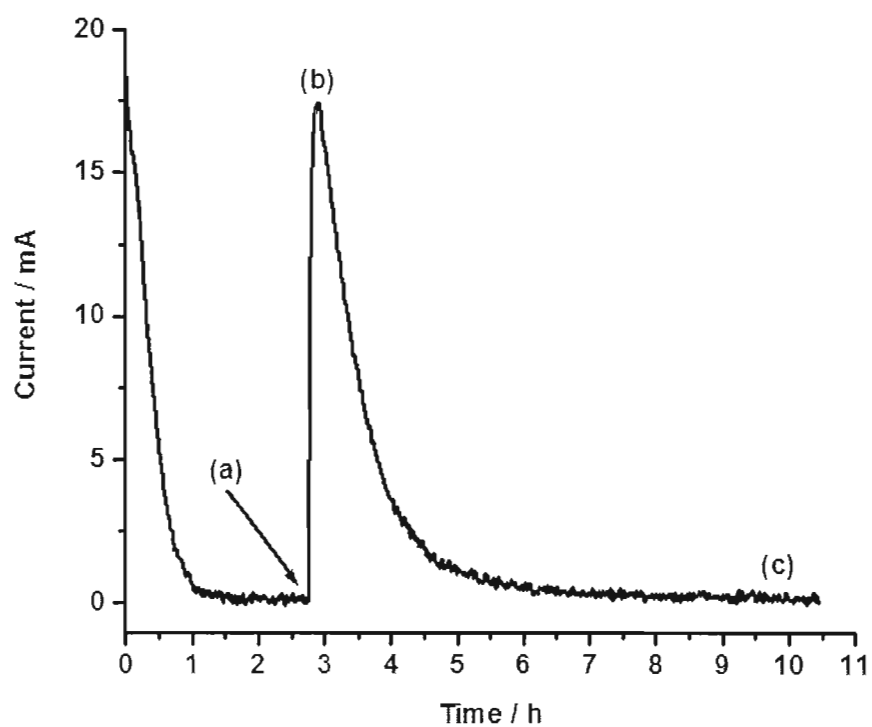


Fig. 3. A typical oxidation peak (see text for details)

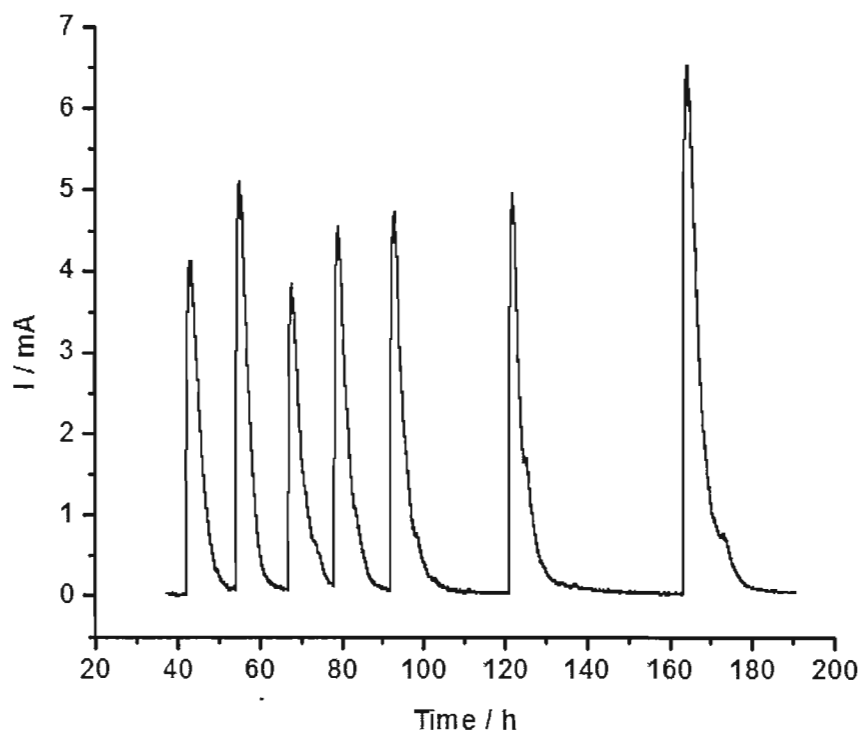


Fig. 4. Electrolysis of peaks for 7 samples from the same batch.

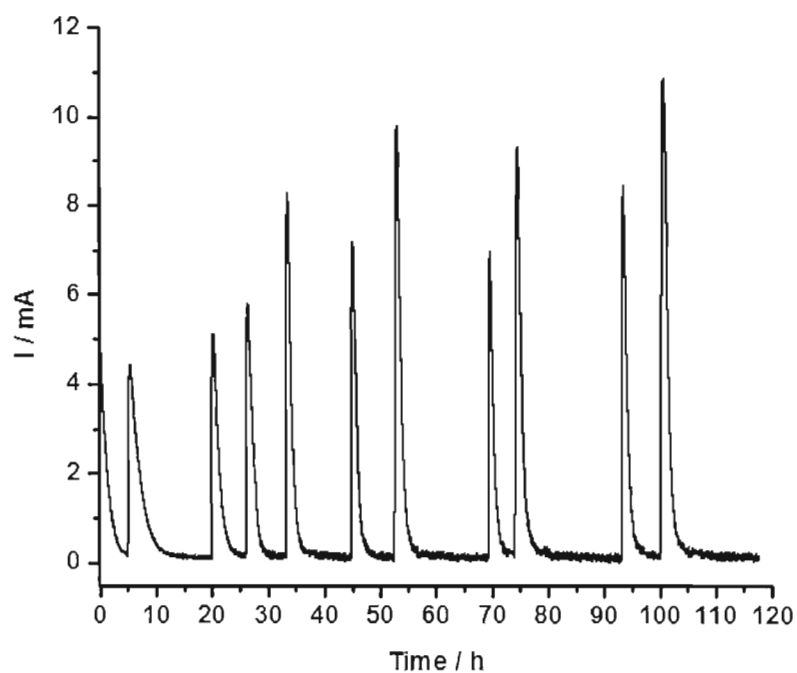


Fig.5. Electrolysis of reduced MPT by different mass of carbon free LiFePO_4 particles.

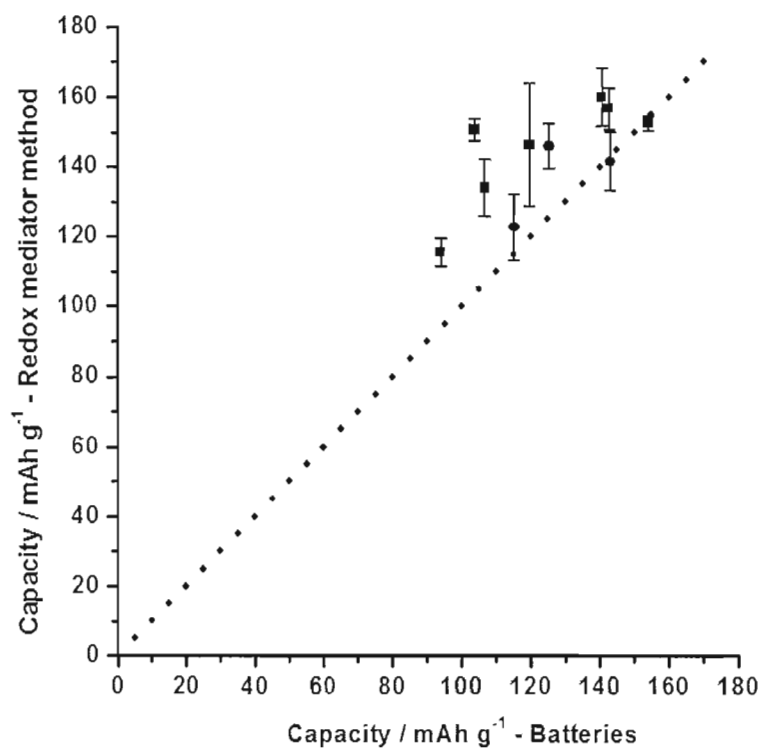


Fig. 6. Correlation chart. Capacity obtained by the redox mediator method vs. coin cells tests. The dotted line represents perfect correlation. (Two different analytical technique were used to generate the batteries values: Chronopotentiometry (Squares) and Cyclic voltammetry (Circles))

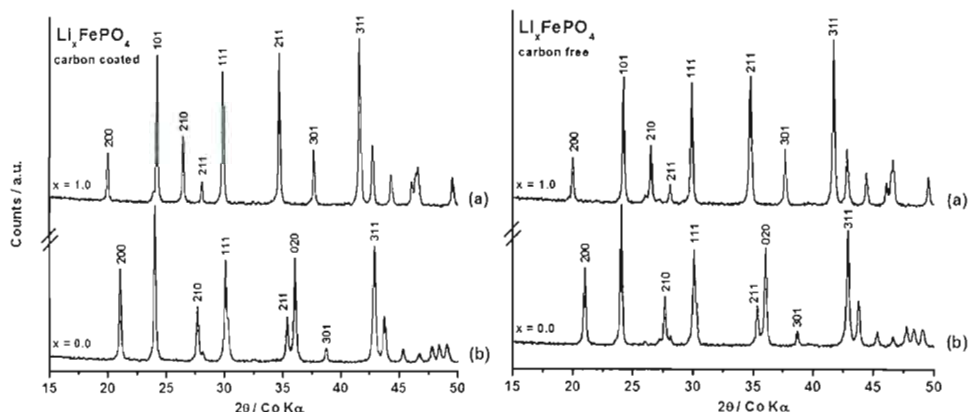


Fig.7. XRD patterns of (a) Li_xFePO_4 and (b) after chemical oxidation.

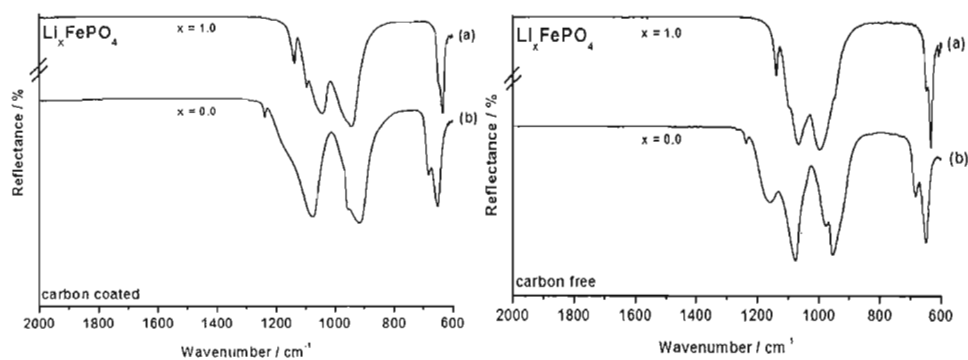


Fig.8. IR Spectra of carbon coated and carbon free (a) Li_xFePO_4 and (b) after chemical oxidation.

References

- [1] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* 451 (2008) 652–657
- [2] C. Daniel, *JOM* 60, 9 (2008) 43–48
- [3] E. Karden, S. Ploumen, B. Fricke, T. Miller, K. Snyder, J. Power Sources 168 (2007) 2–11
- [4] J. Arai, T. Yamaki, S. Yamauchi, T. Yuasa, T. Maeshima, T. Sakai, M. Koseki, T. Horiba, *J. Power Sources* 146 (2005) 788–792
- [5] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2930–2946
- [6] X. Zhi, G. Liang, L. Wang, X. Ou, J. Zhang, J. Cui, *J. Power Sources* 189 (2009) 779–782
- [7] G.T. Fey, Y.G. Chen, H.M. Kao, *J. Power Sources* 189 (2009) 169–178
- [8] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.* 148, 3 (2001) A224–A229
- [9] X.-C. Tang, L.-X. Li, Q.-L. Lai, X.-W. Song, L.-H. Jiang, *Electrochim Acta* 54 (2009) 2329–2334
- [10] M. Gaberscek, J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko, J. Jamnik, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11, 10 (2008) A170–A174
- [11] P.S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, *Natures Materials* 3 (2004) 147–152

- [12] D.Y. Yu, K. Donoue, T. Inoue, M. Fujimoto, S. Fujitani, *J. Electrochem. Soc.* 153, 5 (2006) A835-A839
- [13] H.-S. Kim, B.-W. Cho, W.-I. Cho, *J. Power Sources* 132 (2004) 235-239
- [14] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1057-1061
- [15] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188
- [16] N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 503-507
- [17] P.P. Prosini, D. Zane, M. Pasquali, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3517
- [18] D. Lepage, C. Michot, G. Liang, M. Gauthier, S.B. Schougaard, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 1-5
- [19] R.L. Wang, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 153, 10 (2006) A1922-A1928
- [20] Z. Chen, Y. Qin, K. Amine, *Electrochimica Acta* (2009) 5605-5613
- [21] L.M. Moshurchak, C. Buhrmester, R.L. Wang, J.R. Dahn, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3779-3784
- [22] C. Buhrmester, L. Moshurchak, R.L. Wang, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 153, 2 (2006) A288-A294
- [23] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, second ed., John-Wiley, 423
- [24] J.C. Miller, J.N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, third ed., Ellis Horwood PTR Prentice Hall, 123
- [25] A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochemical and Solid State Letters*, 8, 8 (2005) A409-A413
- [26] C.V. Ramana, A. Mauger, F. Gendron, C.M. Julien, K. Zaghib, *J. Power Sources* 187 (2009) 555-564
- [27] A. Ait Salah, P. Jozwiak, K. Zaghib, J. Garbarczyk, F. Gendron, A. Mauger, C.M. Julien, *Spectrochimica Acta Part A* 65 (2006) 1007-1013
- [28] K. Zaghib, C.M. Julien, *J. Power Sources* 142 (2005) 279
- [29] C.M. Burma, R. Frech, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1032

CHAPITRE III

CONCLUSION

3.1 SOMMAIRE

Une nouvelle technique analytique a été développée pour déterminer la capacité de charge du composé LiFePO_4 , basée sur l'utilisation d'un médiateur redox en solution dans un système d'électrolyse totale. Cette méthode permet l'obtention de la capacité de charge plus rapidement et représente un réel alternatif face à la technique conventionnelle du cyclage de batterie en mode galvanostatique. Elle ne nécessite pas la préparation d'une électrode composite et de l'assemblage d'une batterie électrochimique. La versatilité de la technique est démontrée par la possibilité d'utiliser des particules de LiFePO_4 sans revêtement conducteur, ainsi que des nanoparticules.

Plusieurs analyses ont été effectuées pour observer la stabilité et la reproductibilité de la technique. Au moins dix analyses peuvent être effectuées dans la même solution électrolytique, sans perte d'efficacité de la méthode. Un nombre de dix échantillons de LiFePO_4 , possédant des valeurs de capacité variées, de taille de particules diverse et avec/sans revêtement de carbone, a été utilisé pour démontrer l'efficacité de la technique. L'écart-type relatif pour un total de plus de 90 analyses effectuées est de 6,8 %. Les résultats ont été comparés avec le cyclage des batteries en mode galvanostatique. Une courbe de corrélation comparant les résultats obtenus pour chacune des techniques a été tracée. Les valeurs de la capacité de charge plus élevée que les résultats obtenus par les batteries électrochimiques.

Les analyses élémentaires effectuées par émission atomique à flamme confirment que les particules de LiFePO_4 sont oxydées par la solution contenant le médiateur redox et que c'est la seule réaction qui contribue au nombre de coulombs consommé. Les analyses effectuées par spectroscopie à émission atomique par flamme démontrent l'efficacité élevée de la réaction. La caractérisation de la poudre récoltée après l'électrolyse a été effectuée par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée. Par diffraction des rayons X, la transition complète de la phase *olivine* vers l'*hétérosite* est confirmée, par la présence des pics (200) et (210) localisés à 21° et 27° . Même constat est fait dans le cas de la spectroscopie IR-ATR, où les pics caractéristiques de la phase *hétérosite*. La bande à 1237 cm^{-1} est caractéristique de la

phase oxydée, qui n'est pas présente pour l'*olivine*. Cela confirme que le produit final est identique à celui obtenu par la méthode du cyclage des batteries en mode galvanostatique, rendant ainsi la comparaison entre les deux techniques possibles.

3.2 TRAVAUX FUTURS

La méthode peut être utilisée pour la détermination de la capacité de charge, mais elle ne permet pas d'obtenir la capacité de décharge. Un projet futur consiste à procéder à l'étude des particules de LiFePO_4 complètement ou partiellement oxydées et de réinsérer les ions de lithium à l'intérieur de la structure. En suivant l'évolution du courant en fonction du temps, la capacité de décharge peut être obtenue. Pour ce faire, il faut trouver un médiateur redox possédant des propriétés semblables de stabilité, mais avec un potentiel réducteur par rapport à $\text{Li}_{(1-x)}\text{FePO}_4$. L'oxydation du LiFePO_4 s'effectuerait par voie chimique avec le peroxyde d'hydrogène développée par le laboratoire. De plus, il serait aussi intéressant de pouvoir construire une cellule électrochimique pouvant être utilisée à l'extérieur de la boîte à gants, soit viable à une atmosphère contenant de l'eau et oxygène, pour ainsi faciliter les manipulations.

Pour l'instant, la méthode est exclusivement utilisée pour le composé LiFePO_4 . En changeant de médiateur redox, l'étude de différents composés tels que le LiCoO_2 et le LiMn_2O_4 , des matériaux actifs utilisés dans les batteries au lithium, pourrait être effectuée par le même mécanisme. Cependant, il faudra utiliser des médiateurs redox avec des potentiels plus oxydants que celui du MPT. Le médiateur DDB pourrait s'affranchir de cette tâche, avec un potentiel standard de 4,0 V vs. Li/Li^+ .

3.3 ANNEXE

Un stage international a été effectué après l'octroi d'une bourse par le Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF). Ce stage de quatre mois s'est déroulé en France, à Nantes, sous la supervision du Pr. Thierry Brousse. Le projet consistait au développement de nouveaux matériaux utilisés comme électrode négative pour les batteries sodium-ion. Le travail consistait à la synthèse, la caractérisation et l'étude électrochimique de ces nouveaux composés.

Les résultats des travaux font l'objet d'une publication acceptée dans la revue scientifique *ECS Transactions*.

N.D. Trinh, O. Crosnier, S.B. Schougaard, T. Brousse, ECS Trans. 35, 32 (2011) 91-98

Ce projet a aussi été présenté lors de conférence scientifique :

Présentation orale

- Colloque annuel des chercheurs chimie-biochimie de l'UQÀM (avril 2011)
- 1st ECS Montreal Student Chapter Symposium (mai 2011)
- Symposium annuel de chimie inorganique du Québec (SACIQ) (août 2011)

Présentation d'affiche

- 218th ECS Meeting (mai 2011)
- 94^e CSC (juin 2011)
- 4^e Colloque du CQMF (novembre 2011)

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF ACTIVE MATERIALS FOR SODIUM ION BATTERIES

N.D. Trinh^{a,b}, O. Crosnier^a, S.B. Schougaard^{b,*} and T. Brousse^{a,*}

^aLaboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés, Polytech Nantes, BP 50609,
44306 Nantes Cedex 3, France

^bDepartement of chemistry, Université du Québec à Montréal, 2101 rue Jeanne-Mance,
Montréal, H2X 2J6, Canada

Sodium ion batteries represent an interesting alternative to lithium ion batteries for large scale energy storage, due to the inexpensive and massive sources of sodium. Moreover, the uncertainty related to lithium resources and their suppliers could become a major problem in the coming years. In this study, synthesis and electrochemical analysis were performed to examine $\text{TiO}_2(\text{B})$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$'s potential as negative electrode materials in sodium ion batteries. These materials were selected due to their well-known small cation insertion redox reactions.

Introduction

With the increase of the worldwide energy consumption, "green energy" such as wind energy, solar, *etc.* becomes more attractive in comparison with fossil fuels. Different systems are being developed to store these predominantly transient energy sources, incl. lithium batteries (1). The high energy density of lithium batteries makes them interesting for applications like electrification of vehicles (2), but concerns about safety, long term stability (>20 years) and cost makes these materials less ideal for larger batteries. Moreover, the uncertainty related to lithium resources and their suppliers could become a major problem in the coming years.(3) An interesting alternative to the lithium technology is the sodium ion battery, specifically for large scale batteries used for load leveling and other transient energy demands. The basic electrochemical mechanism based on insertion reactions employed here remains unaltered from the lithium ion batteries. However, there are some subtle differences when replacing lithium by sodium: The standard potential for sodium is -2.7 V vs. SHE compared to lithium -3.0 V vs. SHE.

While this is an apparent disadvantage for the sodium ion battery due to the lower operating voltage, it also represents a long term advantage since the reactivity of the anode with the electrolyte is greatly diminished. Further, the ionic radii of Na^+ (1.009 Å) is larger than that of Li^+ (0.793 Å) (4), which represents a challenge for the synthesis of new insertion materials that can accommodate this increased volume change.

Due to the advantages mentioned above, research into materials for sodium ion batteries has seen an increase over the past years.(5) However, as of yet, no consensus have emerged with regard to active materials that can meet the stringent design criteria of large scale batteries. One interesting candidate for the anode is the *hard carbon* examined by Dahn *et al.* (6,7) which exhibits high sodium insertion capacity (300 mAh.g⁻¹). Similarly, our approach for developing a negative electrode is to examine materials, which are known to insert lithium ions and which have crystal structures that could accommodate the increased ionic size of the sodium ion.

Titanium-based insertion compounds are known to show great stability during extensive cycling when lithium ions are used as the insertion species (8-11). The $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ redox couple is located around 1.5 V vs. Li/Li^+ , equivalent to ~1.2 V vs. Na/Na^+ , and represents a good candidate for a system that would be thermodynamically stable in the organic electrolyte. Materials such as TiO_2 (B) and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ have been studied in lithium ion batteries and showed reversible capacity of 85-115 mAh.g⁻¹ (0.25-0.35 Li^+ per TiO_2 (B) unit) (8) and 150 mAh.g⁻¹ (3 Li^+ per $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ unit) (10), respectively. In this present work, both materials were synthesized by solid state reaction and characterized by XRD (X-ray diffraction), SEM (scanning electron microscopy), adsorption isotherms (BET-type) and EDX (energy dispersive x-ray spectroscopy). These well-characterized phases were subsequently tested as active materials in batteries using slow scan voltammetry and galvanostatic cycling to evaluate their performance and stability in real sodium systems.

Experimental

TiO_2 (B) and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ were synthesized by solid state reaction. Briefly, TiO_2 (B) (12) was made by mixing KNO_3 (Prolabo 99%) and TiO_2 anatase (Aldrich $\geq 99\%$), in a

molar ratio of Ti / K = 1.9, *i.e.* 5% potassium excess. The powder was calcined at 800°C for 16h and at 1000°C for 8h to form $K_2Ti_4O_9$. An ion exchange at room temperature was carried out in 0.4M HNO_3 for 3 days to form $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$. The final step was dehydration at 400°C during 8h to obtain TiO_2 (B). $Na_2Ti_6O_{13}$ was synthesized using stoichiometric amounts of TiO_2 anatase and Na_2CO_3 (Aldrich 99.5+%). The mixture was calcined at 800°C during 1 day, followed by grinding, mixing, pelletizing, and a second calcination at 930°C for 3 days. The final calcination was terminated by quenching with dry air.

XRD patterns were obtained with a PanAnalytical PW 3040/60 X'Pert Pro (source Cu $K_{\alpha 1}$ = 1.540598). Scanning electron microscopy was performed using Stereoscan 440, Leica Cambridge. EDX spectra were obtained from an Oxford Instrument X-Max 80 mm² detector. BET surface area measurements were carried out by a Nova 4200e Surface Area & Pore Size Analyzer from Quantachrome Instruments. Electrochemical tests were performed using a working electrode consisting of a mixture of active material: carbon: polyvinylidene fluoride (PVdF) in a mass-ratio of 8:1:1. The composite electrode was prepared by dispensing these materials in NMP before dispersal on a copper foil by a Doctor blade. The wet thickness of the coating was fixed at 150 μm . The coating was dried in an oven at 60°C during 2h. For cyclic voltammetry analysis (-1.2 to -2.5 V vs. $Ag/AgNO_3$, sweep rate of 0.1 mV.s⁻¹), counter and reference electrodes were respectively a platinum wire and $Ag/AgNO_3$ with an intern solution of 0.1 M TBAP / 0.01 M $AgNO_3$ / acetonitrile (Basi). Galvanostatic cycling was carried out using a VMP3 galvanostat/potentiostat (Biologic) in a two-electrodes battery cell with metallic sodium as the counter electrode and glass fiber paper as the separator. Both types of analysis were performed in a 1M $NaClO_4$ propylene carbonate electrolyte solution at 25°C. To ensure stringent anaerobic and dry conditions, all analysis were completed in an argon filled glove box (H_2O , O_2 < 1 ppm).

Results and Discussion

TiO₂ (B)

Figure 1 shows the XRD pattern of TiO₂ (B) powder. The crystalline structure was obtained without any detectable secondary phase, such as the TiO₂ anatase starting material.

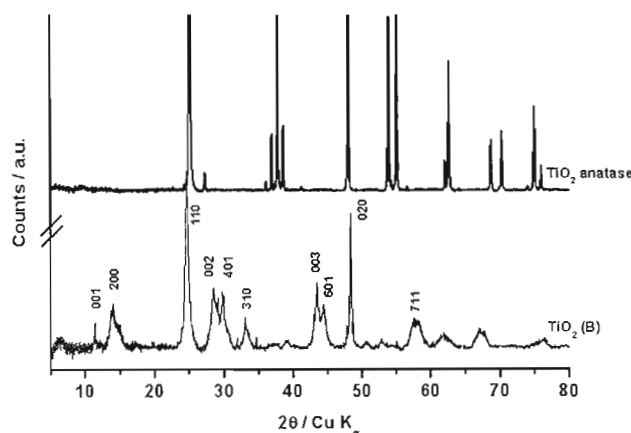


Figure 1. Comparison between XRD patterns of TiO₂ anatase and TiO₂ (B) powders.

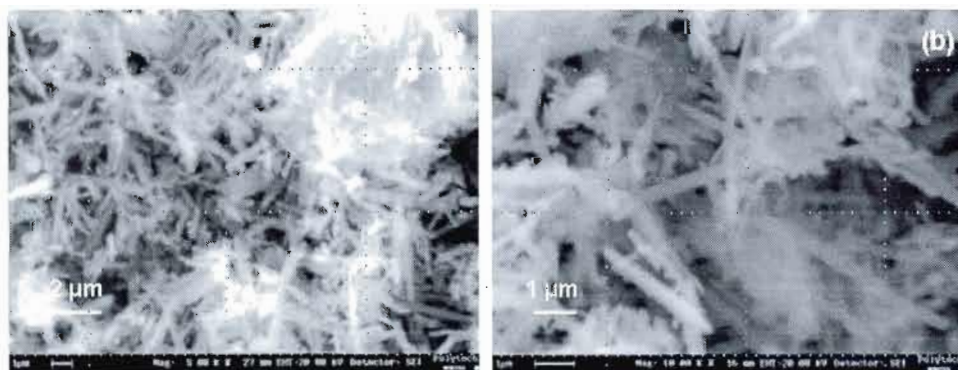


Figure 2. SEM images of TiO₂ (B) powder synthesized at (a) 5000X and (b) 10 000X.

SEM micrographs of the TiO₂ (B) powder are shown in Figure 2. The powder consists of needle shaped grains, of sub-micrometer width and several micrometers of length. The measured BET surface area of $12 \pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ showed limited porosity, in good agreement with the literature (8,9). EDX for 2 different samples of TiO₂ (B) revealed less than 3 %

K per TiO_2 unit formula, indicating an almost complete replacement of potassium by hydrogen during the ion-exchange synthesis step.

Figure 3 shows the initial charge and subsequent curves of sodium cells equipped with a positive TiO_2 (B) and a negative Na electrode. Analyses were carried out between 2.2 and 1.0 V vs. Na/Na^+ . The potential range is equivalent to 2.5 to 1.3 V vs. Li/Li^+ , and thus covers the standard potential of $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ located at ~ 1.6 V vs. Li/Li^+ . The initial charge reached the cut off potential for a capacity of 4.5 mAh.g^{-1} , equivalent to an insertion of 0.013 mole Na^+ per TiO_2 (B) unit. This value does *not* compare favourably with lithium ion insertion, which has been shown to reach reversible capacities of $85\text{--}115 \text{ mAh.g}^{-1}$ i.e. 0.25–0.35 mole Li^+ per TiO_2 (B) unit (8). The capacity value observed in our sodium system is within the range that could be attributed exclusively to double-layer capacitance.

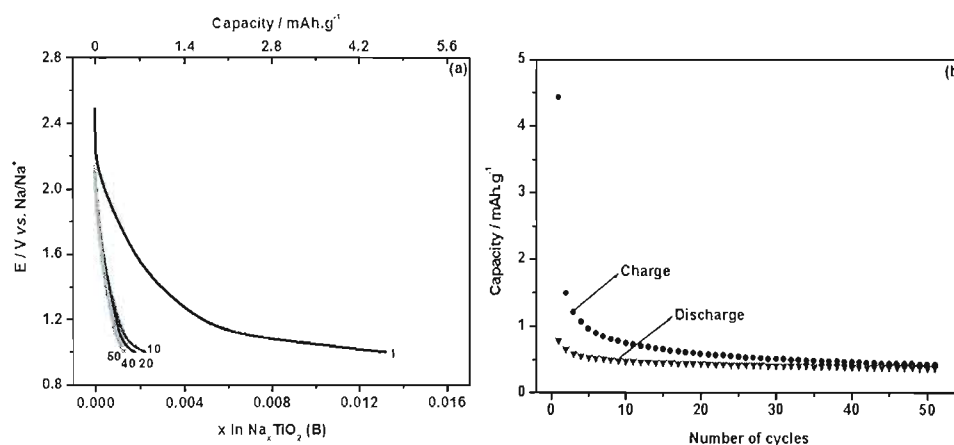


Figure 3. (a) Galvanostatic charge curves and (b) variation of charge and discharge of TiO_2 (B) in Na cells at $C/5$ for $x = 0.25$. (2.2 to 1.0 V vs. Na/Na^+)

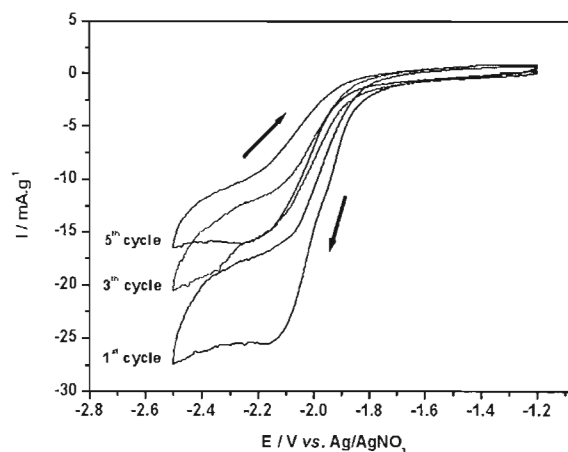


Figure 4. Voltammograms of TiO_2 (B). (0.1 mV.s^{-1} in $1\text{M NaClO}_4/\text{PC}$).

Figure 4 shows the cyclic voltammetry of TiO_2 (B) in the sodium perchlorate electrolyte. A reduction peak is observed around $-1.9 \text{ V vs. Ag/AgNO}_3$ which is attributed to the reduction of $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$. However, upon reversal of the scan direction the accompanying oxidation peak is not present. This is presumably due to partial destruction of the structure, caused by a massive volume change required to accommodate the intercalated sodium ions in the structure. In turn, the observation that the subsequent cycles exhibits diminished cathodic currents support this assessment, and gives an indication of why galvanostatic cycling performance is remarkably low.

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Figure 5 shows the XRD pattern of the product obtained after calcination. The predominant peaks were indexed as $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. A small fraction of rutile as secondary product is always present, independently of the synthetic route (13).

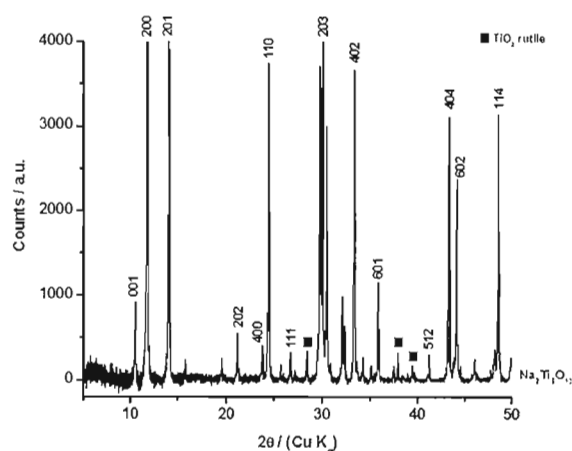


Figure 5. XRD pattern of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ powder.

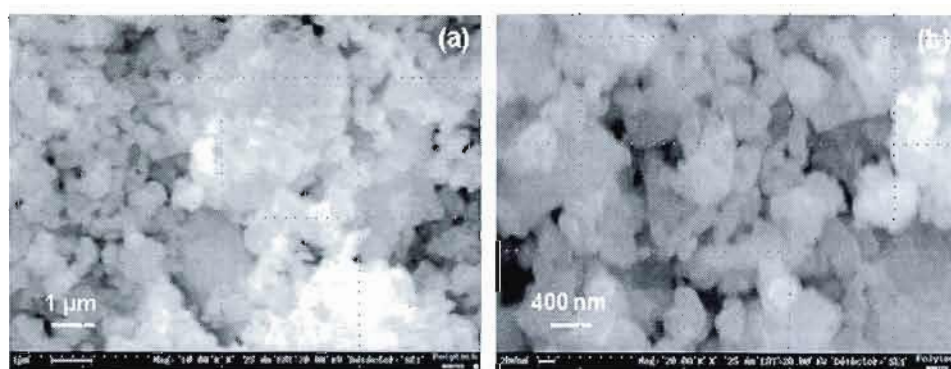


Figure 6. SEM images of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ at (a) 10 000X and (b) 20 000X.

The as synthesized $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ powder (Figure 6) consists of aggregated materials with the largest aggregates being several micrometers large. EDX results revealed a ratio of around 1:3 for Na/Ti, confirming the desired stoichiometry. The $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ structure is built of sheets of TiO_6 octahedral sharing edge and corner with small tunnels along the c axis which could accommodate the insertion of the larger alkali metal ions. Previous works by *in situ* x-ray diffraction demonstrated a reversible process of lithium insertion by three steps: two solid-solution and one biphasic transition.⁽¹⁰⁾ Previous work has also shown that the insertion of lithium ions in $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ using cyclic voltammetry leads to two redox peaks present at 1.35 V and 1.15 V vs. Li/Li^+ (10).

Our experiment using sodium ion containing electrolyte (Figure 7) shows a *single* redox peak at -2.2 V vs. Ag/AgNO₃, corresponding to the second peak of lithium insertion at 1.15 V vs. Li/Li⁺. There is therefore a clear difference between the electrochemical behaviour in sodium vs. lithium electrolytes. The unambiguous assignment of the peak at 1.15 V vs. Li/Li⁺ is not yet available, while the peak at 1.35 V vs. Li/Li⁺, absent in the sodium system, has been attributed to the Ti⁴⁺/Ti³⁺ redox couple.⁽¹⁰⁾

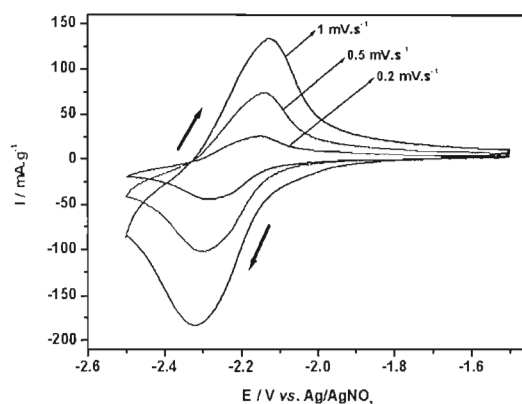


Figure 7. Voltammograms of Na₂Ti₆O₁₃ at different scan rates in 1M NaClO₄/PC.

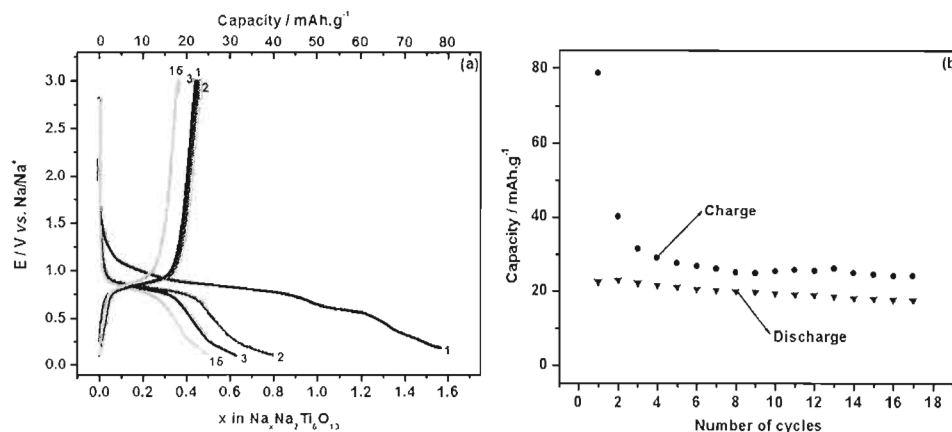


Figure 8. (a) Galvanostatic charge and discharge curves and (b) variation in discharge and charge capacity of Na₂Ti₆O₁₃ in Na cells at C/50. (3.0 to 0.1 V vs. Na/Na⁺)

Figure 8 shows the charge and discharge curves for a typical Na₂Ti₆O₁₃/Na(s) electrochemical cell. The potential range of the galvanostatic cycling was 3.0 and 0.1 V vs. Na/Na⁺ with a cycling rate at C/50 based on a theoretical capacity based on insertion

of three sodium ions per $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ formula unit. For the initial charge, the electrode potential gradually decreased to obtain a plateau at ~ 0.8 V vs. Na/Na^+ , corresponding to the redox peak observed by cyclic voltammetry. This plateau occurred at a level of insertion of about 0.9 Na^+ per $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ unit. This is followed by a second plateau from 0.7 V to 0.5 V vs. Na/Na^+ , before a gradual decrease of the potential until a capacity equivalent to insertion of 1.6 mole Na^+ per formula unit, at the 0.1 V cut-off potential. The presence of two plateaus, indicating a phase change during cycling, in good agreement with literature.(10,11) The total insertion of $\sim 1.6 \text{ Na}^+$ per formula units, is equivalent to 80 mAh.g^{-1} , which it is less than the 150 mAh.g^{-1} obtained by lithium ions insertion (3.0 Li^+ per unit formula). Current reversal the first cycle yields a discharge capacity of 22 mAh.g^{-1} equivalent to a columbic efficiency of 27% .

While the nature of the associated irreversible side reaction(s) is currently unknown, the formation of a solid-electrolyte surface (SEI) layer, similar to that found on the graphite anode, could in part explain this drastic decrease of capacity.(15,16) Subsequent cycles show improved columbic efficiency consistent with the formation of a quasi-stable surface layer, while the discharge capacity exhibits slow decay, to about 20 mAh.g^{-1} after 15 cycles.

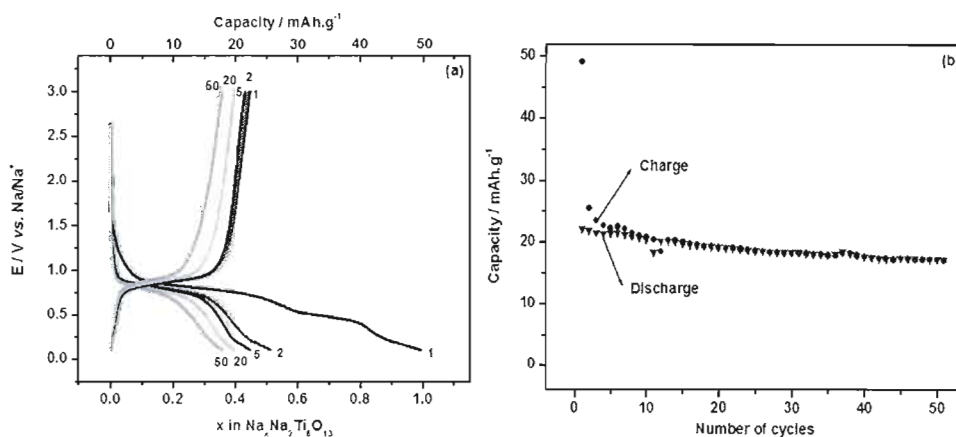


Figure 9. (a) Galvanostatic charge and discharge curves and (b) variation in discharge and charge capacity of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in Na cells at C/12. (3.0 to 0.1 V vs. Na/Na^+)

Based on the assumption that the cause of the comparably poor performance is due to formation of a surface layer at strongly reducing potential, a second series of

electrochemical test were performed at the C/12 rate. Thus the period for which the electrode is held a very low potential before current reversal is shorter than for the C/50 experiment (Figure 8). This in turn translates into a shorter period for SEI surface layer formation. The initial charge curve (Figure 9) still presents two plateaus, but now with a charge capacity of 50 mAh.g⁻¹. The second and subsequent charge curves decrease to below 20 mAh.g⁻¹. The initial discharge capacity value is 23 mAh.g⁻¹ which slowly decreases to 18 mAh.g⁻¹ during 50 cycles. We attribute the ~24 mAh.g⁻¹ irreversible capacity between first charge and the first discharge, to mechanism discussed previously. Importantly, this capacity loss is lower than the value obtained for the lower charge rates, in accordance with our assumption, furthermore after 10 cycles, a columbic efficiency of 100% is reached.

In here we have showed that TiO₂ (B) structure is strongly affected by the insertion of Na⁺, with detrimental effect on the storage capacity. Irreversible capacity observed for Na₂Ti₆O₁₃ electrodes could in part be explained by a SEI layer formation. Future works will concentrate on *in situ* XRD to observe modification of the structure of TiO₂ (B) and Na₂Ti₆O₁₃ during galvanostatic cycling. Furthermore, SEM will be used to examine if the electrode remains homogeneous or presents cracking due to the large change in volume. Moreover, the experimental capacity depends not only on the active material it-self but also on electrode parameters such as the composition (ratio of carbon added/active materials), mixing, thickness, packing density, electrolyte concentration *etc.* These parameters will in a further study be optimized to find the most favourable electrochemical performance.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge financial support from le Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels (CQMF) and le Fonds Québécois de Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT), Canada.